



Tomás Ribeiro Gomes Pereira

Licenciado em Química Aplicada

**Caracterização do perfil de compostos
orgânicos voláteis presentes no ser humano
vivo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Química Bioorgânica

Orientador: Professor Doutor Marco Gomes da Silva, Professor
Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade
Nova de Lisboa



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2016

“Copyright” Tomás Ribeiro Gomes Pereira, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dissertação de Mestrado intitulada “Caracterização do perfil de compostos orgânicos voláteis presentes no odor do ser humano vivo”, realizada por Tomás Ribeiro Gomes Pereira, com a orientação do Professor Doutor Marco Diogo Richter Gomes da Silva, apresentada na Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologias para obtenção do grau de Mestre em Química Bioorgânica.

Agradecimentos

Quero agradecer ao Professor Doutor Marco Gomes da Silva por toda a ajuda ao longo da realização desta tese, e por todo o conhecimento que adquiri relativamente a cromatografia e química orgânica ao longo destes 5 anos de faculdade.

Ao David Mendes que me ajudou bastante na realização deste trabalho, tendo-me acompanhado ao longo do mesmo, sempre com a maior disponibilidade.

Aos meus pais Rita e Paulo, e aos meus irmãos Carolina e Duarte, por me terem proporcionado tudo o que consegui atingir em termos académicos e pessoais, pelos esforços que fizeram para que isto se concretizasse e por todos os conselhos assertivos que foram dando e que levaram ao que sou hoje em dia.

À Catarina por toda ajuda que me foi dando ao longo do meu percurso académico, mas também por todo o encorajamento que me deu em alturas mais complicadas, incentivando-me e apoiando-me para que realizasse este trabalho, mesmo em alturas que duvidei das minhas perspetivas profissionais futuras.

Às minhas avós que contribuíram em grande parte para que sempre me mantivesse equilibrado e focado no meu futuro.

Dedico esta tese à minha mãe que sempre foi uma super mãe, a quem devo tudo, incluindo este curso, e que sempre me incentivou a destacar-me pela positiva e a ser uma pessoa dedicada, levando a que eu chegue ao dia de hoje com orgulho em mim mesmo e principalmente por me ter sempre ensinado que o sucesso só depende do nosso empenho.

Resumo

O odor do ser humano é constituído por um vasto número de compostos orgânicos voláteis (VOCs), que caracterizam a sua espécie. Porém, existem muitos compostos que diferenciam os vários indivíduos. Tal diferenciação provém de fatores genéticos, do estilo de vida de cada um, da sua faixa etária, do meio em que se inserem, da profissão que exercem e até mesmo do tipo de produtos de higiene que utilizam. O estudo aprofundado da impressão digital olfativa do ser humano tem-se revelado de grande interesse científico devido à sua vasta aplicabilidade, como por exemplo, em caso de catástrofes naturais e também pelo facto de poder vir a ser uma ferramenta importante de diagnóstico médico não invasivo.

Neste trabalho foi analisado o perfil de VOCs do ser humano vivo, em termos quantitativos, recorrendo a dois métodos de amostragem passiva distintos, um com carvão ativado (Radiello™) e o outro com algodão. A amostragem foi direcionada apenas para o *headspace* que envolve o corpo humano. Recorreu-se a desadsorção líquida com CS₂ para extração dos analitos aprisionados na matriz sólida e posterior análise por cromatografia com detetor de ionização de chama (GC-FID) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC/MS).

O tratamento estatístico dos dados cromatográficos foi realizado com recurso a análise por componente principal (PCA).

Para tentativa de identificação dos picos que se revelaram importantes na análise estatística foi utilizada comparação dos espectros de massa obtidos por GC/MS com uma base de dados e posteriormente, comparação dos índices de retenção de Kovats calculados com os da literatura para o mesmo tipo de coluna.

Em ambos os métodos verificou-se que o perfil de VOCs não é diferenciável pelo género do voluntário, hábitos tabágicos, ou atividade profissional, no entanto o fator genético e a faixa etária, revelaram-se de extrema importância relativamente ao perfil cromatográfico dos indivíduos que integraram este estudo. A zona geográfica também não se revelou determinante para a diferenciação dos perfis de VOCs dos diferentes voluntários.

O método de amostragem com algodão revelou-se mais eficiente na obtenção de compostos pertencentes à classe dos odores primários (álcoois e ácidos carboxílicos), isto é, compostos estritamente inerentes ao metabolismo do ser humano. Relativamente ao método de amostragem com Radiello os compostos capturados foram essencialmente odores secundários e terciários (compostos provenientes de perfumes, produtos de higiene diária e poluentes atmosféricos).

Palavras-chave: Cromatografia Gasosa (GC), Espectrometria de Massa (MS), Odor, Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs), Amostragem Passiva, Análise por Componente Principal (PCA).

Abstract

The odor of the human being consists in a large number of volatile organic compounds (VOCs), which characterize its kind. But there are many compounds that differentiate the various individuals. Such differentiation comes from genetic factors, lifestyle, age, the environment that people are inserted, their profession and even the type of cosmetic products they use. The in-depth study of olfactory fingerprint of human being has proved of great scientific interest because of its wide applicability, for example, useful in case of natural disasters and also because it may prove to be an important tool for non-invasive medical diagnosis.

This work analyzed the profile of volatile organic compounds from living human being, in quantitative terms, using two different passive sampling methods with activated carbon (Radiello™) and the other with cotton. The sampling was directed only to the headspace surrounding the human body. The desorption was made with liquid CS₂ for extracting analytes trapped in the solid matrix and subsequent chromatography analysis with flame ionization detector (GC-FID) and gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS).

Statistical analysis of the chromatographic data was performed using a principal component analysis (PCA).

To attempt to identify the peaks that proved to be significant in the statistical analysis was used the mass spectra obtained after GC/MS comparing with a database, and the Kovats retention indices calculated with the literature, for the same type of column.

In both methods, it was concluded that the VOCs profile is not differentiable by voluntary gender, smoking habits, or occupational activity, however genetic factor and age have proved their main importance regarding the chromatographic profile of individuals integrated this study. The geographical area was also not decisive for the differentiation of the VOCs profiles of the different volunteers

The method of sampling with cotton proved to be more efficient in obtaining compounds belonging to the primary odor class (alcohols and carboxylic acids), that is, compounds strictly inherent to the metabolism of the human being. Concerning the sampling method with Radiello the captured compounds were essentially secondary and tertiary odors (compounds that are provenients from perfumes, daily hygiene products and air pollutants).

Key-words: Gas Chromatography (GC), Mass Espectrometry (MS), Odor, Volatile Organic Compounds (VOCs), Passive Sampling, Principal Component Analysis (PCA).

Índice

Resumo.....	iii
Abstract.....	v
Índice de Figuras.....	ix
Índice de Tabelas.....	xi
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs).....	2
1.1.1. VOCs e a poluição atmosférica.....	2
1.1.2. Efeito dos VOCs presentes na atmosfera, na saúde humana.....	3
1.1.3. Distinção olfativa entre seres humanos.....	4
1.1.4. Composição do odor e glândulas associadas.....	4
1.1.5. Utilização do odor como ferramenta essencial em caso de catástrofe natural.....	5
1.1.6. Unidades caninas.....	6
1.1.7. Utilização de VOCs na medicina.....	7
1.1.8. VOCs como possível parâmetro biométrico.....	8
1.1.9. VOCs libertados pelas diferentes zonas corporais.....	9
1.2. Metodologia analítica.....	14
1.2.1. Amostragem e Preparação de amostra em química analítica.....	14
1.2.1.1. Tipos de materiais adsorventes.....	16
1.2.1.2. Amostragem Ativa.....	17
1.2.1.3. Amostragem Passiva.....	17
1.2.1.4. Fator económico.....	17
1.2.2. Tipos de Desadsorção.....	18
1.2.2.1. Desadsorção Líquida.....	18
1.2.2.2. Desadsorção Térmica.....	19
1.3. Métodos de Análise.....	19
1.3.1. GC-FID e GC/MS.....	20
1.4. Índice de retenção de Kovats.....	21
1.5. Análise Estatística.....	22

1.5.1. Análise por Componente Principal (PCA).....	22
1.6. Objetivo.....	22
2. Materiais e Métodos	23
2.1. Materiais	24
2.2. Amostragem.....	24
2.3. Desadsorção Líquida	26
2.4. Equipamento.....	27
2.5. Condições Cromatográficas	28
2.6. Análise por Componente Principal (PCA).....	29
3. Análise de Resultados	31
3.1. Tempo de Amostragem.....	32
3.2. Tratamento dos dados cromatográficos	33
3.3. Índices de Kovats.....	34
3.4. Análise por Componente Principal	35
3.4.1. Radiello™.....	35
3.4.2. Algodão.....	42
3.4.3. Comparação de Métodos de Amostragem	47
4. Conclusão	50
5. Referências Bibliográficas	52
Anexos	59

Índice de Figuras

Figura 1 - Fontes de compostos orgânicos voláteis .	3
Figura 2 - Brigada canina em situação de catástrofe.	7
Figura 4 - Sistema de identificação.	9
Figura 3 - Cromatogramas obtidos por GC/MS da segunda experiência do estudo de Jha <i>et. al</i> (2015).	13
Figura 5 - Ilustração de amostrador Tenax.	15
Figura 6 - Exemplo do método SPME.	16
Figura 7 - Ilustração de progressão económica.	18
Figura 8 - Analisador "Ion Trap"	21
Figura 9 - Analisador quadrupolo.	21
Figura 10 - Fórmula de cálculo para índices de retenção de Kovats.	22
Figura 11 – Amostrador passivo Radiello™ (à esquerda) e amostrador com algodão no interior (à direita).	25
Figura 12 - Esquema dos componentes constituintes do cromatógrafo.	27
Figura 13 - Programa FID utilizado para Radiello™.	29
Figura 14- Cromatogramas do branco e dia 1 a dia 7, para Radiello™.	32
Figura 15 - Cromatogramas do branco e dia 1 a dia 7, para algodão.	33
Figura 16 - Cromatogramas obtidos por GC/MS e GC-FID para o mesmo voluntário que ilustram a mesma ordem de eluição dos compostos para ambos os métodos (os cromatogramas não estão à mesma escala).	34
Figura 17 - Representação bidimensional da PCA 1 vs. PCA 2 para os diferentes voluntários (objetos de estudo). H e M indicam o género (Homem e Mulher); F e NF (fumador e não fumador) - os hábitos tabágicos; Algarismos - as idades dos voluntários.	35
Figura 18 - Representação bidimensional da PCA 1 vs. PCA 2 para as diferentes variáveis (picos cromatográficos) dos valores referente à tabela 25 (anexo E).	36
Figura 19 – Representações bidimensionais da distribuição dos voluntários (à esquerda) e dos picos correspondentes à mesma distribuição (à direita) - Radiello™.	37
Figura 20 – Cromatogramas de massa de 3 voluntários com os picos selecionados para possível identificação após PCA para Radiello™.	39
Figura 21 – Representação bidimensional da 1ª componente principal vs a 2ª componente principal (PCA 1 vs PCA 2) para algodão; na zona verde estão situados dois voluntários do mesmo agregado familiar; H e M indicam o género (Homem e	

Mulher); F e NF (fumador e não fumador) - os hábitos tabágicos; algarismos - as idades dos voluntários.	42
Figura 22 – Representação bidimensional da 1ª componente principal vs a 2ª componente principal (PCA 1 vs PCA 2) para algodão; a amarelo verifica-se a proximidade dos voluntários com idade igual ou superior a 42 anos de idade.	43
Figura 23 – Representação gráfica da distribuição bidimensional dos 4 picos que se demonstraram relevantes para a diferenciação dos diversos voluntários no algodão.	44
Figura 24 – Representações bidimensionais da distribuição dos voluntários (à esquerda) e dos picos correspondentes à mesma distribuição (à direita) - Algodão. ..	44
Figura 25 - Exemplo dos 4 picos obtidos por PCA (presentes em todos os voluntários) do voluntário D1 – Cromatograma de FID.....	45
Figura 26 - Comparação entre os métodos de amostragem Radiello™ e algodão.	48
Figura 27 - Comparação entre os métodos de amostragem Radiello™ e algodão.	49
Figura 28 - Cromatograma de MS do mesmo indivíduo (em cima Radiello™, em baixo Algodão).	49
Figura 29 - Cromatograma dos hidrocarbonetos padrão C9-C20, utilizados para Radiello™ - FID.	59
Figura 30 - Cromatograma dos hidrocarbonetos C21-C28, utilizados para Radiello™ - FID.....	59
Figura 31 - Cromatogramas de massa dos 17 voluntários (A a N) para Radiello™ – os cromatogramas estão todos à mesma escala.	90
Figura 32 - Cromatogramas de FID dos 14 voluntários (de A a N) – os cromatogramas estão todos à mesma escala.	91
Figura 33 - Cromatograma de hidrocarbonetos padrão c9-c20, para algodão - FID....	93
Figura 34 - Cromatograma de hidrocarbonetos padrão c21- c31, para algodão -FID..	93
Figura 35 - Cromatogramas de massa dos 17 voluntários (A1 a Q1) para algodão – os cromatogramas estão todos à mesma escala.	155

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Compostos identificados no estudo.	10
Tabela 2 - Compostos identificados no estudo.	14
Tabela 3 - Características e marcas do material utilizado.	24
Tabela 4 - Distribuição da amostragem com Radiello™.	25
Tabela 5 - Distribuição da amostragem com algodão.	26
Tabela 6 - Condições de análise por GC-FID e GC/MS.	28
Tabela 7 - Estruturas moleculares dos picos que foram tentativamente identificados por Radiello™.	40
Tabela 8 - Estruturas moleculares dos picos que foram tentativamente identificados por algodão.	46

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

BTEX – Benzeno (C_6H_6), Tolueno (C_7H_8), Etilbenzeno (C_8H_{10}) e Xileno (C_8H_{10})

C_7H_5NS – Benzotiazol

$C_9H_{18}O$ – Nonanal

CO_2 – Dióxido de carbono

CS_2 – Dissulfureto de Carbono

CH_4 – Metano

DMSO – Dimetilsulfóxido

$DMSO_2$ – Dimetil Sulfona

ECD – Detetor de Captura de Eletrões

FPD – Detetor Fotométrico de Chama

GC-FID – Cromatografia gasosa com Detetor de Ionização de Chama

GC-FTIR – Cromatografia Gasosa com Infravermelho e Transformada de Fourier

GC/MS – Cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de Massa

H_2S – Ácido sulfídrico

PCA – Análise por Componente Principal

PID – Detetor de Fotoionização

NH_3 - Amoníaco

SPME – Microextração de Fase Sólida

TCD – Detetor de Condutividade Térmica

VOCs – Compostos Orgânicos Voláteis

1. Introdução

1.1. Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs)

Compostos orgânicos voláteis são moléculas sobre a forma de gás emanadas a partir de um líquido ou sólido, que apresentam valores de ponto de ebulição bastante baixos, ou seja, altas pressões de vapor sob condições normais de pressão e temperatura. Esta propriedade implica que os compostos que se inserem nesta categoria passam do estado líquido ao estado gasoso em condições normais de pressão e temperatura (0°C e 1 atm), passando a integrar a atmosfera envolvente. Esta família de compostos tem como principal característica o facto de serem essencialmente constituídas por carbono e hidrogénio, mas também compostos nitrogenados, sulfurados e até oxigenados. Grande parte dos VOCs têm implicações ao nível da saúde quer a curto prazo, quer a longo prazo [1].

1.1.1. VOCs e a poluição atmosférica

Os VOCs podem ser de origem antropogénica, isto é, derivados de atividade humana, ou de origem natural, ou seja, formados na natureza sem influência do ser humano (por exemplo, monoterpénos).

O ar expirado e outros fluídos biológicos contêm compostos orgânicos voláteis (VOCs) e gases inorgânicos. Contudo, identificar todos os VOCs presentes na atmosfera é uma tarefa complexa devido a muito baixas concentrações de alguns deles [2].

A maior parte dos compostos poluentes conhecidos são de origem orgânica, sendo que muitos deles provêm de fontes de combustão, especialmente da combustão realizada pelos motores dos veículos que utilizam combustíveis fósseis (figura 1). De entre os vários poluentes libertados neste processo, destacam-se os hidrocarbonetos, mais propriamente compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno). Nas grandes cidades verifica-se a existência de compostos BTEX em grandes concentrações, chegando a representar cerca de 60% dos VOCs libertados para a atmosfera [3]. Existem ainda outras fontes antropogénicas de libertação de VOCs que realizam emissões em grandes quantidades, tais como, refinarias de petróleo, compostos utilizados em produções agrícolas (compostos azotados, metano, entre outros), tintas que contêm solventes orgânicos, *sprays* e aerossóis. Estima-se que o valor de emissões de VOCs anual ronda os dois milhões de toneladas, sendo este um valor consideravelmente elevado [4].

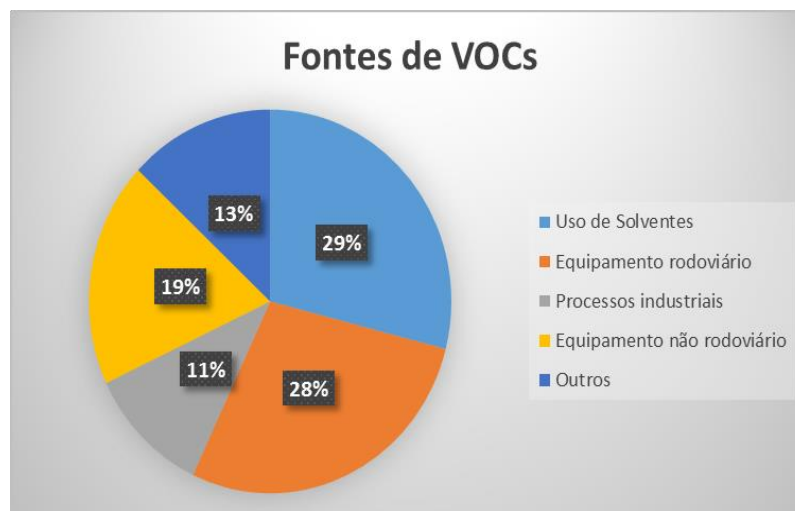


Figura 1 - Fontes de compostos orgânicos voláteis [5].

1.1.2. Efeito dos VOCs presentes na atmosfera, na saúde humana

Os agentes orgânicos libertados pelos processos descritos anteriormente influenciam a qualidade do ar, e acabam por ficar impregnados no odor humano, misturando-se com os VOCs libertados pelo organismo.

Nos últimos anos tem vindo a aumentar o controlo relativamente ao ambiente que rodeia o ser humano no seu local de trabalho, nomeadamente em trabalhos relacionados com manuseamento de compostos químicos voláteis que poderão causar problemas, após exposição prolongada [6]. Deste modo, os indivíduos são sujeitos à utilização de amostradores, ou é colocado um amostrador no local de trabalho que permita a obtenção de um largo espectro de VOCs que se encontram na atmosfera. Ao serem realizados estes ensaios consegue-se obter, quer os compostos externos ao nosso organismo, quer os compostos libertados pelo mesmo. Como é sabido, todos os seres vivos libertam vários tipos de compostos orgânicos voláteis, portanto é essencial uma identificação dos VOCs que são provenientes do organismo humano, possibilitando assim a distinção dos compostos que são externos ao nosso organismo, para posterior avaliação da qualidade do ar do ambiente em que as pessoas se inserem.

Ao terem sido analisados vários espaços fechados com ocupação humana, é possível identificar determinados compostos que são libertados pelo nosso organismo. Segundo estudos anteriores, os principais VOCs provenientes da respiração que caracterizam os locais com ocupação humana são o etanol, isopreno e acetona [7]. Verificou-se ainda, em vários trabalhos, que onde existia grande concentração de pessoas, compostos como o limoneno (composto utilizado em champôs, perfumes, etc), n-alcanos (bastante utilizados em produtos para a pele), siloxanos (derivados de desodorizantes) [8] e acetonitrilo (proveniente do tabaco, etc.) [9, 10] estavam constantemente presentes em concentrações consideráveis [11].

1.1.3. Distinção olfativa entre seres humanos

A distinção entre seres humanos é possível devido a características únicas inerentes a cada pessoa, sendo o odor uma delas. Cada indivíduo possui um cheiro próprio, contudo existem VOCs que são comuns a toda a espécie humana.

Os VOCs libertados pelo ser humano permitem fazer a diferenciação química de cada indivíduo em termos de odores [1]. Recorrendo a cromatografia gasosa e a um método de amostragem adequada aos analitos em estudo, é possível estudar todo o tipo de compostos orgânicos voláteis, presentes numa determinada matriz. Existem ainda alguns trabalhos, nesta área, baseados na análise por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) de compostos não-voláteis provenientes dos diversos fluídos corporais, tais como, urina, saliva, suor, entre outros [12, 13].

Curran *et al.* (2005) [14] demonstrou que o odor humano constitui uma combinação de compostos que diferem em quantidade de pessoa para pessoa, assim como alguns compostos diferem de indivíduo para indivíduo. A distinção através de cromatografia das amostras de suor da região axilar é possível devido a uma combinação dos rácios relativos dos compostos comuns entre indivíduos. Apesar de haver variação de compostos no mesmo indivíduo quando analisado várias vezes, o padrão dos compostos mais comuns mostra que é possível distinguir indivíduos. Houve significativamente maiores variações na razão de componentes observados entre os indivíduos testados do que para um indivíduo [14].

1.1.4. Composição do odor e glândulas associadas

Comparativamente aos vários estudos existentes sobre os componentes do suor humano, há pouca literatura acerca de compostos orgânicos voláteis presentes no odor humano. Os constituintes do suor humano podem não representar exatamente a origem dos VOCs presentes no odor [14].

Os odores característicos de cada indivíduo podem ser determinados por diversos fatores que tanto podem ser permanentes (fatores genéticos) ou variar consoante o ambiente envolvente ou as condições internas da pessoa. Para classificar estes fatores foi desenvolvida uma terminologia que classifica os odores dos seres humanos em primários, secundários e terciários. Os “odores primários” constituem os odores que não se alteram com o tempo independentemente de outros fatores, os “odores secundários” são influenciados pelos fatores ambientais e dietéticos, e, por fim, os “odores terciários” correspondem aos odores com origem em fontes externas (por exemplo, loções corporais, sabonetes, perfumes, etc.) [14].

O odor em si é composto pelas secreções de água, sais, ácidos, óleos, proteínas, entre outros, das glândulas sudoríparas. As secreções são depois metabolizadas pelas bactérias da pele, resultando então na emissão do odor corporal característico de cada indivíduo. As

características de odor corporal variam com a zona do corpo onde são recolhidas as amostras para análise, como seria de esperar. Para além dos fatores genéticos, os fatores ambientais e as rotinas do quotidiano, são fatores externos que influenciam o odor das pessoas [15].

Os compostos que se encontram numerosamente presentes no odor humano, são compostos da família dos álcoois, ácidos, aldeídos, *musks* (provenientes dos perfumes e produtos de higiene pessoal), hidrocarbonetos (provenientes essencialmente do tabaco), terpenos, Tolueno, Xileno e Etilbenzeno, sendo que os três últimos têm origem em poluentes atmosféricos (compostos BTEX).

O estudo da ligação existente entre a genética e o cheiro corporal é algo que os cientistas têm aprofundado recentemente, convencidos de que há uma relação direta entre ambos [16]. Em 1974, foi pela primeira vez sugerida a ideia de que o odor corporal de cada indivíduo poderá estar diretamente ligado aos genes polimórficos, não havendo ainda informação que sustente esta tese [17].

Estudos revelam ainda que mesmo com amostragens relativamente grandes se mantém sempre um certo nível de incerteza quanto há real mistura de VOCs que poderão ser transversais à nossa espécie uma vez que os rácios relativos dos compostos mais comuns encontrados nos indivíduos, variam bastante entre pessoas, e que muitos compostos se encontram em grande parte da amostragem mas não em 100% da mesma. Isto significa que os perfis de VOCs obtidos pelos diversos trabalhos realizados nesta área, variam consoante diversos fatores, não havendo ainda uma gama de compostos que seja claramente representativa do odor característico do ser humano. [16].

Um trabalho recente, entre pessoas da mesma família, demonstrou que o odor do meio ambiente em que os indivíduos se inserem pode afetar a discriminação olfativa, no entanto, o fator mais determinante para este efeito continua a ser o fator genético, que se sobrepõe aos odores externos provenientes do meio onde se inserem, provando então a existência de uma impressão digital genética em termos olfativos [18].

1.1.5. Utilização do odor como ferramenta essencial em caso de catástrofe natural

O cheiro que caracteriza o ser humano é uma ferramenta essencial para as unidades de salvamento em caso de catástrofes naturais [11]. Por exemplo, se a comunidade científica conseguir isolar um número significativo de VOCs que caracterizem o odor humano em seres vivos, e se o mesmo for feito para seres humanos mortos, tendo como princípio que um corpo não vivo liberta outro tipo de compostos químicos, é possível direcionar primeiramente as buscas para as pessoas que ainda estão vivas, no caso de um terramoto, aumentando assim as hipóteses de sucesso neste tipo de situações [11]. Todo este processo poderá ser feito recorrendo à conceção de *kits* com a mistura de VOCs que são comuns a qualquer ser humano vivo, independentemente do seu estilo de vida, e o mesmo se aplica aos mortos. Neste caso

poder-se-ia utilizar duas equipas caninas, uma direcionada para os indivíduos ainda vivos e outra direcionada para os não vivos, permitindo então uma procura direcionada e eficiente.

Statheropoulos, *et. al*, (s.d.) [2] realizou um estudo com o objetivo de aplicar a análise química e a tecnologia de modo a desenvolver um dispositivo de localização de pessoas desaparecidas. A teoria proposta pretendeu classificar os tipos de aprisionamento baseados na resposta física, metabólica e neuroendócrina. Isto pode determinar os fenómenos que ocorrem durante o aprisionamento e define o estado da pessoa presa em função do tempo. Pode também prever qualitativamente o tipo de compostos (gases e VOCs) esperados em cada caso [2]. O estudo foi aplicado em indivíduos saudáveis e em jejum, corpos em decomposição e em lixos domésticos. As amostras de ar expirado, o sangue e a urina foram recolhidas por SPME e os VOCs foram recolhidos por *Tedlar bags*®. Verificou-se então uma relação de causa-efeito entre o tempo que as pessoas se encontram subterradas e o tipo de compostos libertados pelo organismo. Por exemplo, no caso de um aprisionamento até 24 horas, prevalecem secreções em termos de suor, urina e ar expirado, verificando-se um aumento da concentração de cetonas no ambiente envolvente ao indivíduo. Após as 24 horas, o fator determinante passou a ser um aumento significativo da concentração de amoníaco (NH_3). Outra conclusão de grande relevância consistiu na presença de sulfuretos, dióxido de carbono (CO_2), ácido sulfídrico (H_2S), amoníaco (NH_3) e produção de metano (CH_4) no caso de indivíduos mortos ou em estado de decomposição, sendo que todos estes compostos são característicos de ambientes com menor teor de oxigénio. [2].

Estas classificações permitem uma identificação mais precisa dos compostos envolventes aos indivíduos que se encontram em situações de risco de acordo com os fluídos corporais libertados. Contudo, em situações reais podem verificar-se alterações nas quantidades dos compostos acima referidos devido à influência do meio circundante [2].

1.1.6. Unidades caninas

Os cães possuem um faro apurado que permite a distinção de odores a grandes distâncias, por este motivo, a polícia e as unidades de salvamento recorrem às brigadas caninas (figura 2), há mais de um século, para rastrear pessoas, tanto em caso de catástrofe natural como em situações de desaparecimento e rapto, visto que o odor constitui a principal ferramenta para essas situações [1]. De acordo com um estudo que demonstra a capacidade de um cão fazer a distinção olfativa entre dois irmãos (com idades diferentes) que vivem sobre as mesmas condições, isto é, utilizavam o mesmo champô, roupas, comida, etc., é possível compreender a destreza olfativa e a utilidade destes animais no ramo das ciências forenses. Nesse mesmo estudo, os cães não foram capazes de diferenciar irmãos gémeos, que vivessem nas mesmas condições ambientais [19]. Um estudo mais recente, entre pessoas da mesma família, demonstrou que o odor do meio ambiente em que os indivíduos se inserem pode afetar a

discriminação olfativa, no entanto, o fator mais determinante para este efeito continua a ser o fator genético, que se sobrepõe aos odores externos provenientes do meio onde se inserem, provando então a existência de uma impressão digital genética em termos olfativos [18].

Embora a utilização de unidades caninas seja bastante valiosa, tem a desvantagem de ser um método muito trabalhoso e dispendioso [11]. Ainda assim, as entidades químicas responsáveis pela distinção olfativa por parte dos cães, relativamente aos seres humanos, permanecem desconhecidas [11]. Possivelmente, deverão existir certos marcadores indicativos da presença humana, ainda que estes se encontrem em pequenas concentrações. Na eventualidade de se identificar os compostos responsáveis pela impressão digital olfativa humana, poderão ser desenvolvidas novas tecnologias com um grau de precisão elevado, que não possuam as limitações da deteção animal, uma vez que estas unidades estão sujeitas a níveis de *stress* e fatores externos, que afetam o seu trabalho no terreno.



Figura 2 - Brigada canina em situação de catástrofe [20].

1.1.7. Utilização de VOCs na medicina

Na Grécia antiga já havia médicos que consideravam a possibilidade de diagnosticar certas doenças recorrendo ao odor do ar expirado pelos pacientes. A análise do ar expirado começou a ser estudada em 1970 por Pauling *et al.* (1971) [21] onde foram identificados cerca de 200 compostos recorrendo a cromatografia gasosa. Com o significativo avanço da ciência e dos métodos analíticos, nas décadas de 1980 e 1990, passou a haver uma maior facilidade na análise e posterior identificação dos compostos voláteis, começando a haver uma correlação entre certos marcadores químicos da respiração e algumas doenças [22].

Também na medicina moderna tem sido estudada a hipótese de utilizar os VOCs como ferramenta para diagnosticar determinadas patologias, tornando assim possível a atribuição de alguns diagnósticos recorrendo a um método não evasivo [1]. Apesar da maior parte dos VOCs serem provenientes de alterações internas hormonais ou metabólicas, existem alguns VOCs que derivam de bactérias simbióticas alojadas na nossa pele, bactérias estas que metabolizam

e transformam os compostos excretados no suor. Qualquer tipo de alteração no equilíbrio homeostático, por exemplo, devido a uma infeção ou até mesmo cancro, gera uma alteração em termos quantitativos e qualitativos dos VOCs libertados, podendo ser facilmente detetada por métodos analíticos tais como GC/MS [23].

O ar expirado é maioritariamente formado por uma mistura de oxigénio, azoto, dióxido de carbono, gases inertes e água sob a forma de vapor. Mais de 500 compostos químicos podem ser encontrados ao ser realizada uma análise ao ar libertado pelo ser humano, embora muitos deles não sejam de origem endógena. Os compostos endógenos normalmente utilizados como marcadores para fins de diagnóstico são hidrocarbonetos como Etano, 2-Propanol, compostos sulfurados, Amónia, Dimetilamina e Trimetilamina. Para se poder encontrar uma correlação entre estes compostos e as possíveis doenças associadas é necessário um bom conhecimento dos processos bioquímicos realizados pelo nosso organismo que levam à formação de tais produtos [24].

Um caso prático da aplicação de análise de VOCs é o facto de se verificar que em doenças inflamatórias é consistentemente visível um aumento de concentração de etano e pentano no ar libertado pelos seres humanos [24]. Outro exemplo é o Isopreno que foi provado estar relacionado com a biossíntese de colesterol [24]. Temos ainda o caso de elevada libertação de compostos sulfurados que reporta a existência de problemas de fígado. No entanto ainda não foi possível obter-se um padrão de compostos químicos que fossem indicativos de doenças graves, tais como, o cancro do pulmão [24].

Apesar de toda a investigação que tem sido desenvolvida nesta área, este método de análise ao ar expirado ainda não é utilizado como instrumento de diagnóstico clínico oficial [24].

1.1.8. VOCs como possível parâmetro biométrico

O odor humano tem sido citado como uma característica individualizadora que pode vir a ser utilizado como parâmetro biométrico, no entanto é necessária a realização de um estudo mais aprofundado nesta área para que seja possível provar este conceito [16].

Um dos grandes desafios em investigação nesta área para que se comprove a viabilidade da utilização do odor humano como instrumento biométrico, consiste na obtenção de uma vasta gama de amostras (voluntários) que demonstre que uma percentagem significativa da população contém determinados VOCs, sendo que esses compostos são transversais a qualquer indivíduo, obtendo-se portanto uma grande variedade de perfis olfativos, que por comparação gerem um perfil comum a toda a amostragem (figura 3).

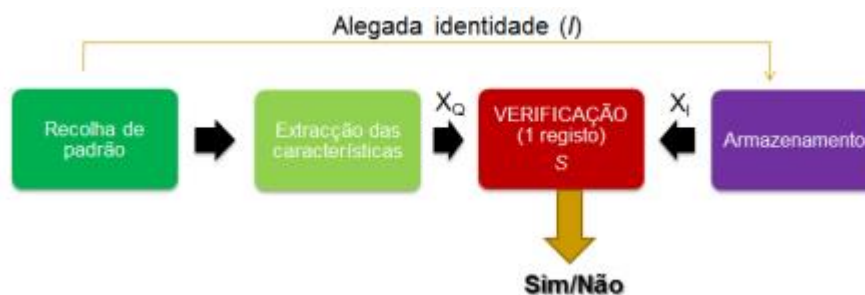


Figura 3 - Sistema de identificação [25].

1.1.9. VOCs libertados pelas diferentes zonas corporais

Existem vários estudos referentes aos diversos VOCs libertados pelo ser humano na urina, respiração, secreções da pele, fezes, saliva, entre outras. De Lacy Costello *et al.* (2014) [26] compilou uma vasta lista de VOCs com os resultados correspondentes às secreções corporais em estudo. Como é de esperar, ao terem sido utilizadas secreções corporais capturadas num recipiente fechado, deparamo-nos com dois problemas: o primeiro é o facto de ao ser utilizado um método de amostragem que captura fluidos, perde-se grande parte dos compostos mais voláteis que não se encontram no estado líquido; o segundo é o facto de no *headspace* corporal, muitos dos compostos detetados neste trabalho estarem demasiado diluídos, o que torna difícil a sua deteção enquanto elementos identificativos da presença humana [26].

A maioria dos estudos científicos sobre o odor humano avaliam os constituintes do suor axilar e da região plantar do pé. Zeng *et. al* (1996), avaliou os compostos presentes nas secreções axilares, tanto em homens como em mulheres, os compostos foram analisados através de GC/MS e cromatografia gasosa com infravermelho e transformada de Fourier (GC/FTIR). O autor obteve como resultados a presença de várias cadeias C6-C10 lineares e ramificadas, e ácidos insaturados [27]. Os maiores contribuintes para o odor identificados foram: ácidos insaturados, ácidos 2-Metil C6-C10, e ácidos 4-Etil C5-C11, juntamente com (E)-3-Metil-2-hexeno, este último corresponde ao composto que mais contribui para o odor do ser humano. Os extratos femininos e masculinos foram qualitativamente semelhantes, apresentando apenas pequenas diferenças [27].

Estudos que avaliaram o odor residual presente nas roupas utilizadas pelos indivíduos revelaram a ausência de ácidos orgânicos e a presença de outras classes de compostos odoríferos, tais como, ésteres, cetonas e aldeídos. [16].

Haze *et. al* (2001) [28] realizou um estudo com o intuito de avaliar através de GC/MS compostos presentes no odor humano específicos para determinada faixa etária. Foram identificadas as seguintes classes de compostos nas amostras avaliadas pelo autor: hidrocarbonetos, álcoois, cetonas e aldeídos. Este estudo mostrou ainda que o composto 2-

Nonanal está presente apenas em indivíduos com idade superior a 40 anos. O 2-Nonanal, assim como outros aldeídos, é produzido através da degradação oxidativa de ácidos gordos monossaturados, tais como ácido palmítico [28]. Em suma, alguns dos compostos identificados que se revelaram presentes em todos os voluntários, após a realização deste estudo, encontram-se descritos na tabela 1.

Tabela 1 - Compostos identificados no estudo de Haze *et al.* (2001) [28]

Nome do Composto
2-Furanmetanol
6,10-Dimetil-5,9-undecadien-2-ona
Decanal
Heptadecano
Hexadecano
Fenol
Tetradecanal
Tolueno
Nonanal
Dodecanoato de metilo
Pentadecanoato de metilo
Tetradecanoato de metilo

Ostrovskaya *et. al* (2002) [29] utilizou a microextração de fase sólida (SPME), que consiste na utilização de uma fibra adsorvente, como método de amostragem, e GC/MS para identificar VOCs presentes na pele de indivíduos do sexo feminino. Foram identificadas várias classes de compostos, tais como: hidrocarbonetos de cadeia curta e longa, aldeídos de cadeia curta e cetonas ramificadas. A abundância destes compostos variou entre indivíduos, tendo alguns apresentado compostos voláteis específicos, tais como 6-Metil-5-heptano-2-ona, e hidrocarbonetos de cadeia curta incluindo o decano.

Em termos forenses, os agentes químicos responsáveis pelo odor das mãos são de máximo interesse, uma vez que é a zona corporal de onde são mais vezes recolhidas amostras para discriminação olfativa canina e futura comparação com provas recolhidas [30]. A capacidade dos cães de distinguirem os odores através de amostras recolhidas das mãos dos seres humanos, tem revelado que o odor é uma característica estável ao longo do tempo [31], isto é, mantém-se praticamente inalterado, ou certas porções do odor dos indivíduos mantém-se inalteradas apesar de poderem haver algumas mudanças no perfil olfativo, nomeadamente devido a mudanças de estilo de vida, produtos de higiene, entre outros.

Existem vários estudos sobre a estrutura química e a biogénese dos metabolitos produzidos na zona da axila, que é a fonte primária do odor humano. No entanto, existem outras zonas

cutâneas que também alojam metabolitos voláteis, possivelmente com uma origem biológica diferente dos odorantes axilares [32].

Foi realizado um estudo por Gallagher, *et. al* (2008) [32], com o intuito de contabilizar os compostos orgânicos voláteis (VOCs) existentes na pele da zona superior das costas e do antebraço, e avaliar as variações quantitativas entre os indivíduos estudados. Foram utilizadas duas técnicas de amostragem complementares para obter os perfis dos VOCs, a microextração em fase sólida (SPME) e extração com solvente. Os métodos analíticos utilizados foram GC/MS e GC-FID. Foram identificados cerca de 100 compostos. O estudo revelou diferenças significativas entre a amostragem, sendo os fatores determinantes a faixa etária e zona corporal avaliada, contudo não se verificaram diferenças consideráveis com base no género dos indivíduos em estudo. A análise dos VOCs identificou vários compostos exógenos provenientes de produtos cosméticos. Os indivíduos mais novos apresentaram uma maior concentração dos compostos provenientes de produtos cosméticos, o que pode refletir o maior consumo deste tipo de produtos nas camadas mais jovens, isto é, odores terciários. Foram ainda encontrados três compostos que os autores consideram como bio marcadores de idade, sendo eles Dimetil sulfona (DMSO_2), Benzotiazol ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$) e Nonanal ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$). Estes três compostos foram identificados com maior abundância em indivíduos mais velhos [32].

No estudo de Gallagher, *et. al* (2008) [32], foi reforçada a ideia de que partes diferentes do corpo humano podem produzir, quantitativa e qualitativamente, uma gama de compostos diferentes. O método de amostragem com extração de solvente revelou nove compostos que foram apenas observados nas amostras provenientes da zona das costas dos indivíduos em estudo. Com a técnica de amostragem SPME, nas duas áreas corporais avaliadas (costas e antebraço) foram identificadas significativas diferenças nas quantidades de DMSO_2 e de dois compostos exógenos. O composto DMSO_2 tem maior concentração na região do antebraço, sendo que os compostos exógenos são mais abundantes na zona das costas. O autor referiu que estas diferenças podem dever-se à forma como os indivíduos aplicam os produtos cosméticos e de higiene no corpo [32]. Gallagher, *et. al* (2008), concluiu que os perfis dos compostos orgânicos voláteis (VOCs) sugerem que as duas áreas do corpo em estudo partilham um número considerável de compostos, mas estão presentes diferenças quantitativas e qualitativas. Verificaram-se ainda alterações quantitativas devido ao envelhecimento [32].

Amann, *et. al* (2014) [34], publicou um artigo no qual foi elaborada uma revisão dos compostos orgânicos voláteis presentes no ar expirado, na urina, nas fezes e na saliva de indivíduos da espécie humana. Os autores determinaram que o conhecimento acerca do espetro de VOCs humanos é preliminar. Foi publicado recentemente um artigo referente a compostos orgânicos voláteis de indivíduos aparentemente saudáveis que inclui 1849 VOCs (2014) [26]. Destes compostos, 1756 foram classificados através do seu número de CAS (*Chemical Abstracts Service*). Na respiração foram identificados 874 compostos, na urina 279 compostos, nos odores cutâneos 504 compostos, na saliva 353 composto, no sangue 130 compostos e nas fezes 381 compostos. Para algumas matrizes, como por exemplo, o sangue [33], os relatórios

de análise de compostos voláteis são raros, e apenas 130 compostos foram identificados. Muitos dos compostos encontrados na respiração foram também identificados na urina (15,7%), nos odores cutâneos (11,9%), no sangue (8,0%), na saliva (16,2%) e nas fezes (22,8%) [34].

No artigo referido anteriormente classificam a pele como uma fonte interessante de compostos voláteis. Os odores cutâneos contêm aldeídos, hidrocarbonetos, cetonas, compostos heterocíclicos, terpenos, ésteres, álcoois, compostos sulfúricos voláteis e até acetonitrilo (em fumadores) [34].

No caso da saliva, 353 VOCs foram identificados [26]. Os VOCs são transferidos do sangue para a saliva geralmente através de difusão passiva, mas a transferência também pode ser feita através de ultrafiltração e de difusão ativa [35, 36, 37, 38]. Portanto, os VOCs presentes na saliva refletem a informação bioquímica e metabólica do sangue, sendo deste modo, a análise da saliva uma potencial ferramenta para o estudo de condições fisiológicas e patológicas [36, 38].

Os compostos orgânicos voláteis identificados nas amostras de urina perfazem um total de 279 [30] abrangem um vasta gama de classes químicas incluindo ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, aminas, N-heterocíclicos, O-heterocíclicos, compostos sulfúricos voláteis e hidrocarbonetos, incluindo um grande número de terpenos (em comum com a saliva) que podem ser derivados da dieta. Comparativamente com as fezes ou outros fluídos corporais, foram identificados poucos ésteres.

O número total de VOCs encontrados nas fezes foi de 381, que é aproximadamente metade do número de compostos identificados na respiração. O motivo por detrás deste facto é a falta de estudos focados na análise de fezes, talvez pela dificuldade de obter amostras de indivíduos saudáveis [34].

Amann, *et. al* (2014), concluiu que os VOCs podem ter interesse para a medicina, pois podem auxiliar no diagnóstico de condições patológicas e na monitorização terapêutica, para avaliação de exposições anteriores ou para investigação da fisiologia e fisiopatologia do corpo humano [34]. São conhecidos os mecanismos bioquímicos de produção de alguns destes compostos, por exemplos, o isopreno é um produto da via de Mevalonato [39], a Acetona é produzida pelo Acetato presente no sangue [40] e o 1-Pentano e o Etano são derivados da peroxidação de lípidos [40,41].

O método analítico GC/MS permite obter uma vasta informação sobre as espécies químicas presentes de forma a caracterizar as amostras de odor corporal, embora a discriminação de um indivíduo com base no seu espectro de odor não seja viável. Foram utilizados métodos de análise estatística para extrair informação proveniente da caracterização de amostras de odor corporal através de instrumentos analíticos [15]. Por exemplo, a análise estatística por componentes principais (PCA) é útil na identificação de biomarcadores químicos nos dados obtidos por GC/MS do espectro de odor corporal [25].

Foi realizado um estudo por Jha *et. al* (2015) [15], com o objetivo de avaliar o perfil individual através da análise do espectro de picos químicos obtidos por GC/MS, de amostras de odor corporal. Foi utilizado o método estatístico PCA para discriminar visualmente as amostras de odor corporal e o método de separabilidade de classes para realizar a discriminação quantitativa das mesmas [15].

O estudo acima referido baseou-se em duas experiências. Na primeira experiência, foi colocado algodão na região da axila e do pescoço de três indivíduos que participaram num jogo de basebol. Quando terminou o jogo as amostras foram recolhidas. Além disso, foi avaliado um algodão sem odor para referência. A segunda experiência tem condições semelhantes à primeira, no entanto as amostras foram recolhidas após 4 horas do fim do jogo de basebol. Foi também recolhido um algodão sem cheiro servindo como branco do sistema. Após a recolha das amostras, foi utilizada a técnica SPME para o estudo do *headspace*. Subsequentemente as amostras foram analisadas por GC/MS. Através da altura e área dos picos e dos tempos de retenção dos compostos químicos obtidos nos cromatogramas (figura 3), foi possível caracterizar os odores libertados pelos indivíduos em estudo [15].

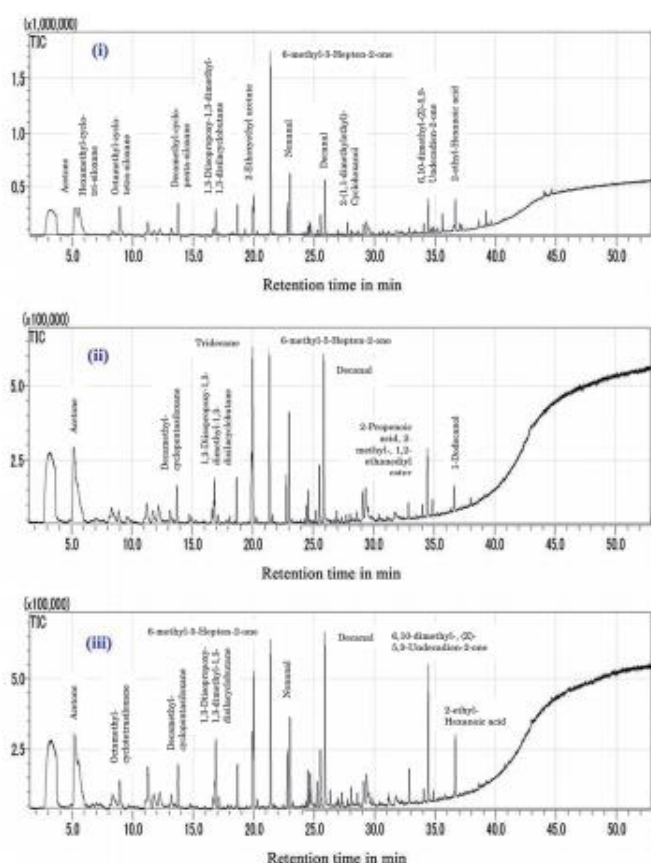


Figura 4 - Cromatogramas obtidos por GC/MS da segunda experiência do estudo de Jha *et. al* (2015) [15].

A análise dos resultados demonstrou que alguns compostos químicos se revelaram comuns a toda a amostragem (compostos presentes na tabela 2), ainda que as proporções relativas de cada composto tenham sido distintas de indivíduo para indivíduo. A amostragem realizada na zona do pescoço, que foi processada durante 4 horas, relevou-se a mais adequada produzindo melhores resultados que facilitaram a identificação dos compostos (2ª experiência) presentes na tabela 2. [15].

Tabela 2 - Compostos identificados no estudo [15].

Nome do Composto
Acetona
1,3-Isopropoxil-1,3-dimetil-1,3-disiciclobutano
Decanal
Decametil-ciclopenta-siloxano
Ácido 2-etil-hexanóico
Octametil-ciclotetra-siloxano
Nonanal

1.2. Metodologia analítica

1.2.1. Amostragem e Preparação de amostra em química analítica

Em química analítica, a preparação da amostra e o método de amostragem são dois fatores fundamentais para que se obtenham resultados com rigor científico. O método de amostragem tem de ser escolhido em função do tipo de analitos em estudo, de modo a que a captura do fluxo livre de moléculas ocorra de forma eficiente.

No que diz respeito à preparação da amostra, mais uma vez é necessário um estudo intensivo relativo ao tipo de solvente apropriado para uma boa extração dos compostos orgânicos pretendidos. Neste caso, o solvente deve ser inerte relativamente aos compostos em estudo, de modo a que não exista deterioração das amostras. Ao mesmo tempo é necessário garantir que o solvente é capaz de reter em si mesmo, quer os compostos mais voláteis, quer os menos voláteis, para que se obtenha todo o espectro de compostos orgânicos voláteis que compõe a

matriz em estudo, sendo que ocorre sempre a perda de alguns VOCs que sejam demasiado voláteis.

Vários métodos de amostragem têm vindo a ser utilizados para a análise dos compostos orgânicos voláteis emanados pela pele do ser humano. Um dos mais comuns é a extração com solvente após a amostra ser recolhida com um cotonete (algodão), maioritariamente amostras de suor. Uma das desvantagens deste método é o facto de serem capturados compostos não voláteis. Outro método bastante utilizado tem sido a adsorção através de *headspace* dinâmico em diversos polímeros porosos, o mais utilizado tem sido Tenax (figura 5). Neste último método o procedimento utilizado tem sido a recolha da amostra recorrendo a algodão, posteriormente os compostos libertados pelo algodão são recolhidos em “armadilhas” adsorventes como o Tenax, contidos num tudo de vidro, através de um fluxo de ar [42].



Figura 5 - Ilustração de amostrador Tenax [43].

A utilização do algodão como intermediário neste processo, envolve alguns problemas, tais como, o facto de alguns compostos poderem não ser extraídos, ficando retidos no algodão, e também a possibilidade do algodão não ser analiticamente limpo, ainda que seja biologicamente estéril, implicando a contaminação da matriz em estudo [44].

Todos os métodos referidos, com exceção do Tenax, requerem o uso de um solvente orgânico, para a extração dos VOCs. Na maior parte dos casos é recorrente proceder-se à concentração da amostra, o que pode originar a perda de vários compostos com baixo peso molecular. *Headspace*s dinâmicos com tubos que servem como “armadilha” (*micro-vials*), eliminam a necessidade do uso de solvente, uma vez que os tubos são diretamente inseridos no injetor para que ocorra uma desadsorção térmica [45].

Mais recentemente, tem vindo a ser estudada a utilização de SPME, originalmente concebida para estudos relativos aos poluentes atmosféricos (figura 6). A extração por SPME também não envolve a utilização de solvente, pois a fibra é introduzida no injetor, que se encontra a uma temperatura elevada, sendo a libertação dos VOCs retidos na mesma, feita por desadsorção térmica. Este método já foi aplicado em estudos para avaliação dos VOCs emitidos na zona das axilas, parte de dentro do braço, mãos, pés e costas, em alguns casos havendo contacto direto da fibra com a pele [42]. Os vários estudos com recurso a SPME

mostraram resultados semelhantes quer em termos de análise do *headspace* corporal, quer em termos de contacto direto entre a fibra e a pele [45].

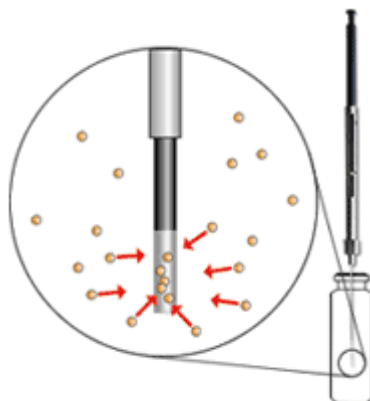


Figura 6 - Exemplo do método SPME [46].

1.2.1.1. Tipos de materiais adsorventes

Existe uma vasta gama de materiais adsorventes que são de grande importância em química analítica, uma vez que, como já foi referido, qualquer trabalho nesta área começa com a escolha de um bom método de amostragem que possa direcionar o estudo para os analitos que se pretenda analisar.

Os tipos de materiais adsorventes dividem-se em três categorias, materiais inorgânicos (constituídos por sílica e alumínio), adsorventes poliméricos (por exemplo, algodão, que é uma cadeia polimérica de celulose) e materiais de carbono (por exemplo, carvão ativado) [47].

Os materiais inorgânicos são termicamente estáveis acima de 400-600°C e a superfície destes materiais pode ser coberta por compostos orgânicos, no entanto, a sílica gel que tem sido utilizada como adsorvente de hidrocarbonetos apolares existentes no ar, tem demonstrado que ocorre uma grande adsorção de moléculas de água, visto que o ar é composto em grande parte por vapor de água, o que pode resultar em resultados com baixa reprodutibilidade [48].

Os materiais adsorventes mais importantes para análise de VOCs são os materiais poliméricos por apresentarem uma elevada hidrofobicidade, mas ainda mais importantes são os materiais de carbono, uma vez que são compostos por materiais microporosos, com uma elevada área superficial e uma elevada estabilidade térmica, sendo portanto dos materiais mais utilizados em amostragem passiva [48].

1.2.1.2. Amostragem Ativa

Neste tipo de amostragem, como o próprio nome indica, recorre-se à utilização de uma bomba elétrica que faz circular um certo volume de ar durante um determinado intervalo de tempo., através de um tubo que contém o material adsorvente [48]. Pode-se comparar portanto este método de amostragem à cromatografia, visto que em ambos os casos existe uma fase denominada móvel, e uma fase estacionária.

1.2.1.3. Amostragem Passiva

A captura do fluxo livre de moléculas que constituem a matriz em avaliação (neste caso odor humano) pela fase recetora (carvão presente nos cartuchos Radiello™) constitui o princípio da amostragem passiva. Os amostradores passivos permitem a “captura” de gases existentes na atmosfera a uma taxa controlada por processos físicos, tais como a difusão e a permeabilidade [49]. Desta forma, não é necessário realizar uma sucção dos gases de modo a que haja a adsorção dos mesmos [50].

Este método de amostragem tem sido muito usado na monitorização da exposição de seres humanos a gases tóxicos, como por exemplo, o monóxido de carbono, durante as suas tarefas profissionais diárias.

Neste trabalho foram avaliados dois tipos de amostradores passivos, Radiello™ (carvão ativado) e algodão, para avaliação relativa à eficiência destas matrizes face à captura de VOCs, presentes no odor de seres humanos vivos.

1.2.1.4. Fator económico

Como é de esperar, em qualquer tipo de atividade é sempre necessário ter em conta o fator económico de um dado processo, isto é, o custo de produção de determinado composto ou de determinado resultado pretendido. Como tal, este trabalho visou a comparação de dois métodos de amostragem, sendo que o algodão é um método substancialmente mais económico do que o carvão ativado.

A amostragem em algodão, caso se revele eficiente, torna todo o processo economicamente mais favorável, uma vez que um kit de 20 Radiello™ custa sensivelmente 20€ (utilizado em 20 voluntários), enquanto que um pacote de algodão custa 1€ (utilizado em mais de 100 voluntários).

Ao serem comparados dois métodos, tem de se assegurar que os resultados são idênticos, para que se possa optar por um deles em detrimento do outro, não se perdendo rigor científico.



Figura 7 - Ilustração de progressão económica [51].

1.2.2. Tipos de Desadsorção

1.2.2.1. Desadsorção Líquida

A desadsorção líquida é um processo que se efetua depois do aprisionamento dos analitos na matriz sólida, recorrendo a pequenas quantidades de solvente orgânico. De modo a que os resultados obtidos por esta técnica sejam fidedignos, é essencial escolher um solvente que não interfira com a deteção dos analitos em análise. A escolha do solvente deve recair sobre um que consiga remover os analitos com um elevado grau de eficiência e reprodutibilidade. O Dissulfureto de carbono (CS_2) é o solvente mais utilizado para a desadsorção de hidrocarbonetos. Este método com CS_2 é um processo fortemente exotérmico, o que pode promover a evaporação de alguns compostos voláteis antes da análise dos mesmos [52]. Outros solventes bastante utilizados para desadsorção líquida são o Dimetilsulfóxido (DMSO) com CS_2 e o Dicloro-metano [53].

1.2.2.2. Desadsorção Térmica

A desadsorção térmica consiste na libertação dos analitos através da utilização de um gás inerte e uma temperatura elevada. Esta técnica pode ser acoplada ao cromatógrafo sendo o gás de arraste a promover a libertação dos compostos aprisionados na matriz. Apesar de ser uma técnica mais dispendiosa, acaba por ser uma alternativa bastante útil à desadsorção líquida, uma vez que aumenta a sensibilidade do método. Há ainda a vantagem de o gás não apresentar atividade perante os analitos, já a maioria dos adsorventes orgânicos acabam por interagir fortemente com parte da amostra, podendo-se perder uma parte de informação [47].

1.3. Métodos de Análise

Neste trabalho, a caracterização dos VOCs libertados pelo organismo humano é realizada através da captura dos mesmos, que se encontram presentes no *headspace* que envolve o ser humano, através de métodos de adsorção.

O método analítico deve ir de encontro com o que se pretende para uma determinada matriz em estudo, deste modo, é de máxima importância desenvolver um programa analítico com uma rampa de temperatura adequada, um tempo de corrida onde se garanta a eluição de todos os compostos, e uma coluna cromatográfica (polar e apolar) tendo em conta as diferenças que o tipo de coluna tem sobre as diferentes famílias de compostos orgânicos, que necessariamente tem influência no tempo de retenção dos mesmos.

GC-FID (tempo de retenção na coluna cromatográfica com respetiva emissão de sinal elétrico de acordo com a substância em estudo) e GC/MS são duas técnicas que permitem analisar quantitativa e qualitativamente os VOCs, pois é possível separar cada composto tendo em conta a sua temperatura de ebulição e polaridade, e o período de tempo que estes demoram até serem detetados no FID (*Flame Ionisation Detector*) ou no detetor de massa. Ao acoplar esta técnica cromatográfica com espectrometria de massa é possível identificar cada composto presente no odor humano, desde que se utilizem padrões para confirmação da identificação de cada composto. Não havendo utilização de padrões não se pode afirmar qual a real identidade de um composto, no entanto, recorrendo-se a Índices de Kovats, e à biblioteca NIST, e cruzando a informação obtida por cada um destes processos, é possível fazer uma previsão do tipo de compostos obtidos por um determinado método de amostragem.

1.3.1. GC-FID e GC/MS

A cromatografia gasosa pode ter vários tipos de detetores associados, que como o próprio nome indica, têm a finalidade de detetar moléculas, iões ou partículas específicas. Alguns detetores recorrentes são: FID (*Flame Ionization Detector*); detetor de condutividade térmica (TCD), semelhante ao FID; detetor de captura de eletrões (ECD), utilizado para halogenetos, nitratos, anidridos, peróxidos e organometálicos; detetor de fotoionização (PID), útil para compostos alifáticos, aromáticos, aminas, heterociclos e compostos organo-sulfurados; detetor fotométrico de chama (FPD), essencialmente para deteção de enxofre, fósforo, estanho, boro, germânio, selénio, arsénio e crómio; detetor de massa; entre outros [54].

No sistema analítico utilizado para a realização deste trabalho utilizaram-se dois tipos de detetores: FID e massa.

GC-FID permite a aquisição do perfil cromatográfico de cada indivíduo, uma vez que fornece informação sobre a concentração de analitos presentes na amostra (a área de um dado pico é diretamente proporcional à sua concentração, não havendo qualquer tipo de informação estrutural, contrariamente com o que acontece num cromatograma obtido por um detetor de massa), contudo não permite identificar os diversos VOCs que caracterizam cada pessoa, isto é, este método permite reconhecer as semelhanças e as diferenças entre os indivíduos de acordo com os picos obtidos, o que foi de máxima importância para este trabalho para se ter uma primeira ideia em termos de perfis cromatográficos obtidos pelos dois métodos.

GC/MS consiste numa técnica analítica que, para além de fornecer dados sobre a quantidade de um determinado analito, permite ainda adquirir o espectro de fragmentação de massa referente ao mesmo analito, auxiliando a interpretação do tipo de analitos obtidos por ambos os métodos de amostragem utilizados. Os principais componentes do detetor seletivo de massa são: uma fonte de ionização, um separador de massa e um detetor de iões [55]. Os dois tipos de detetores, mais comuns, de massa para GC/MS são o quadrupolo e a armadilha de iões (*ion trap*) [55].

Uma *ion trap* (figura 8) consiste numa combinação de campos elétricos ou magnéticos que captura iões numa determinada área de sistema de vácuo, formando uma “armadilha” eletromagnética para os iões [56]. Este método de captura permite a libertação controlada de iões, o que possibilita uma análise mais rigorosa e com uma maior resolução. Por sua vez, o quadrupolo é o sistema geométrico de “armadilha” mais simples que existe (figura 9), e consiste essencialmente num analisador que tem como princípio a oscilação da voltagem (uma contínua e outra descontínua) do detetor, no qual só os iões com uma determinada razão de m/z passam pelo centro do quadrupolo, os restantes são desviados da trajetória central, obtendo-se assim uma certa seletividade nos iões detetados [56].

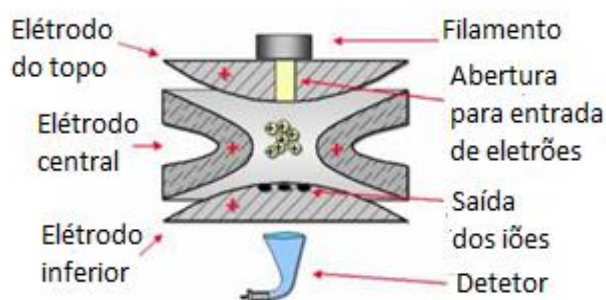


Figura 8 - Analisador "Ion Trap" [57].

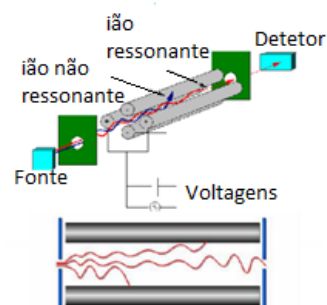


Figura 9 - Analisador quadrupolo [57].

1.4. Índice de retenção de Kovats

Os índices de Kovats permitem converter os tempos de retenção adquiridos num determinado sistema analítico, em conjunto de constantes independentes e normalizadas que permitem a comparação entre corridas diferentes realizadas em sistemas cromatográficos semelhantes, em termos de fase estacionária (coluna cromatográfica). Por este motivo esta ferramenta é muito utilizada em GC [58]. Para um determinado composto, o índice Kovats consiste no seu tempo de retenção normalizado de acordo com os alcanos (por exemplo, C9 a C40) que estão adjacentes ao mesmo, visto que os hidrocarbonetos são eluídos tendo em conta o número de carbonos que possuem (mais pequeno elui primeiro) e com um espaçamento de tempo constante, para as mesmas condições cromatográficas. Este conceito é muito vantajoso pois os tempos de retenção de um determinado composto variam com a utilização de diferentes aparelhos analíticos, contudo os índices de retenção são independentes do método analítico, coluna de cromatografia, espessura de filme, etc., o que permite a comparação dos valores obtidos pelos diferentes aparelhos processados em condições cromatográficas distintas [58]. A fórmula de cálculo para estes índices, num programa com gradiente de temperatura está representada na figura 10.

$$I = 100 \times \left[n + (N - n) \frac{t_{r(\text{desconhecido})} - t_{r(n)}}{t_{r(N)} - t_{r(n)}} \right]$$

Onde:

I = Índice de retenção de Kovats

n = Número de átomos de carbono do n-alceno mais pequeno

N = Número de átomos de carbono do n-alceno maior

t_r = Tempo de retenção

Figura 10 - Fórmula de cálculo para índices de retenção de Kovats [57].

1.5. Análise Estatística

1.5.1. Análise por Componente Principal (PCA)

A análise por componente principal consiste num método estatístico que transforma um conjunto de variáveis correlacionadas num conjunto menor de variáveis (componentes principais), simplificando os dados através da redução do número de variáveis necessárias para os descrever. A redução do número de variáveis possibilita o agrupamento das variáveis segundo as suas características que foram introduzidas na matriz [59], obtendo-se então um padrão de diferenciação para cada grupo que se forme.

1.6. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo fazer uma avaliação em termos de perfil químico dos VOCs libertados pelos seres humanos vivos, de modo a encontrar um conjunto de VOCs que distinga os voluntários de acordo com as variáveis em questão: idade, estilo de vida, localização geográfica, atividade profissional ou, até mesmo, género. Pretende-se ainda preceder à comparação dos dois métodos de amostragem (Radiello™ e Algodão), sendo toda a análise cromatográfica processada sobre as mesmas condições.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Para a realização deste trabalho, para além do material corrente de laboratório, indicado na tabela 3, foram utilizados dois reagentes de marcas e graus de pureza indicados em seguida e um *kit* de soluções padrão:

- Dissulfureto de Carbono anidro > 99%, Sigma Aldrich
- *n*-Hexano 99%, L.T. Baker
- Padrões de hidrocarbonetos C8-C20 e C20-C40, Sigma Aldrich

O Dissulfureto de carbono foi o solvente utilizado para extração dos analitos aprisionados nas matrizes sólidas. O *n*-Hexano foi utilizado para lavagem de seringas antes e depois de cada injeção.

Tabela 3 - Características e marcas do material utilizado.

Material	Características	Marca
Seringa	Mede até 10 µL	Hamilton
Radiello™	Carvão ativado contido numa malha metálica	Supelco
Algodão	Biológico, inodor e de alta pureza	Auchan
Vials	4 mL	Supelco

2.2. Amostragem

Para obtenção de uma vasta gama de compostos orgânicos voláteis que caracterizem a nossa espécie, foram utilizados dois métodos de amostragem distintos, para posterior comparação. Os métodos escolhidos foram: algodão, uma vez que é bastante utilizado em todos os trabalhos desenvolvidos nesta área; Radiello™ (carvão ativado), não havendo referências na literatura relativos à utilização deste método (figura 11).



Figura 11 – Amostrador passivo Radiello™ (à esquerda) e amostrador com algodão no interior (à direita) [60].

A amostragem, relativa aos cartuchos de carvão ativado, foi realizada com 14 voluntários, já a amostragem referente à utilização de algodão é composta por 18 voluntários. Pretendeu-se ter uma amostragem maior para algodão, uma vez que não havia nada na literatura referente à sua utilização amostrador passivo aplicado a VOCs, no entanto apenas foi possível uma amostragem com 18 voluntários. Os vários voluntários foram distribuídos por género, faixas etárias, estilos de vida diferentes (fumadores e não fumadores, trabalhadores e estudantes) e localizações geográficas distintas (Alentejo, Algarve e Lisboa), de modo a haver uma amostragem heterogénea em termos de fatores externos que possam influenciar o tipo de compostos químicos que cada pessoa apresenta no seu odor característico, no entanto essa distribuição não foi tão heterogénea como o desejado, por ter sido condicionada pelo número de pessoas que se voluntariavam a participar neste estudo. Nas tabelas 4 e 5 estão indicadas as características dos voluntários de acordo com o método de amostragem em questão.

Tabela 4 - Distribuição da amostragem com Radiello™.

Género	Idades (anos)	Características
7 Mulheres	21-91	3 Fumadoras; 3 Estudantes, 1 Professora, 2 Trab. Escritório, 1 Reformada
7 Homens	20-26	4 Fumadores; 6 Estudantes, 1 Trab. Escritório

Tabela 5 - Distribuição da amostragem com algodão.

Género	Idades (anos)	Características
10 Mulheres	19-52	6 Fumadoras; 2 Estudante, 3 Trab. Escritório, 3 Auxiliares de ação educativa, 1 Radiologista, 1 Desempregada
7 Homens	12-52	4 Fumadores; 3 Estudantes, 2 Trab. Escritório, 1 Dentista, 1 Trab. Restauração

Foram realizados ensaios de 1 a 7 dias para ambos os métodos, de modo a definir o tempo de amostragem necessário à obtenção de um perfil cromatográfico desejável em termos de concentrações de picos, para um só indivíduo. Este ensaio teve como objetivo a identificação do menor número de dias que um voluntário teria de usar o amostrador para que os resultados fossem satisfatórios. Verificou-se que quatro dias seria o ideal de modo a que os voluntários não tivessem de utilizar os amostradores durante demasiado tempo e ao mesmo tempo serem obtidos perfis cromatográficos satisfatórios.

2.3. Desadsorção Líquida

A desadsorção dos compostos que se encontravam retidos nos cartuchos e no algodão, foi realizada adicionando 2,0 mL de CS₂ a cada amostrador, deixando o amostrador embebido no solvente, agitando vigorosamente durante 5 min e deixando em repouso durante alguns minutos de forma a garantir que os VOCs eram devidamente extraídos para o solvente. Apesar de em alguns casos, no primeiro método, se verificar a existência de partículas de carvão na solução, não foi realizada qualquer tipo de filtração, no entanto foi tido o máximo de cuidado ao ser recolhida a amostra com a seringa para não danificar o *liner*. No caso das amostras com algodão, foi necessário recorrer a uma concentração das amostras com azoto uma vez que os cromatogramas iniciais apresentavam os analitos com concentrações baixas, passando então o volume da amostra para cerca de 0,5 mL. A concentração da amostra, nestas condições, levou a um fator de enriquecimento de 4, em termos de concentração de analitos, para o algodão.

2.4. Equipamento

O aparelho analítico utilizado para realização deste trabalho foi um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrómetro de massa, *Bruker GC/MS Scion SQ*, com separador quadrupolo. As amostras em carvão ativado foram injetadas manualmente, já as amostras em algodão, foram analisadas recorrendo a um injetor automático, que garante uma injeção constante de 1 μ L por amostra.

O seguinte esquema ilustra as colunas cromatográficas utilizadas:

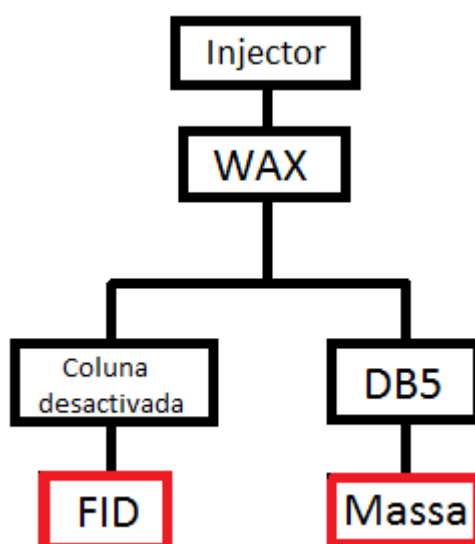


Figura 12 - Esquema dos componentes constituintes do cromatógrafo.

Colunas cromatográficas:

- BR-SWax (carbowax polietileno glicol), 30 m de comprimento, 0,25 mm diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura de filme;
- Hidro desativada 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno;
- DB5 (BR-5ms) 30 m, 0,25 mm de diâmetro interno, e 0,25 μ m de espessura de filme.

2.5. Condições Cromatográficas

As condições cromatográficas foram iguais para ambos os métodos de amostragem de modo a poder haver um termo de comparação entre os mesmos, caso contrário não seria viável a comparação dos cromatogramas. A parametrização utilizada para FID e massa, é descrita na tabela 6.

Tabela 6 - Condições de análise por GC-FID e GC/MS.

Parâmetros	Condições
Volume de injeção	1.0 µL
Gás de arraste (<i>makeup gas</i>)	Hélio (35 psi, 25 mL/min)
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura do detetor	250 °C
Ar (FID)	300 mL/min
Hidrogénio (FID)	30 mL/min
Linha de transferência (MS)	220 °C
Fonte (MS)	220 °C

O programa utilizado para análise em FID tem uma duração de 46 min para as amostras com Radiello™ e 60 min para as amostras com algodão, sendo estas realizadas em *splitless* 1 min (devido à baixa concentração de analitos). No caso da amostragem com carvão, foi inicialmente testado um programa com 60 min, verificando-se que após 45 min não houve

eluição de compostos relevantes. O esquema seguinte ilustra detalhadamente a rampa de aquecimento:

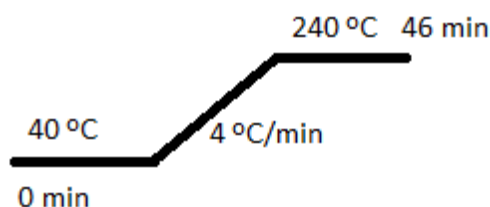


Figura 13 - Programa FID utilizado para Radiello™.

O programa de massa utilizado tem os mesmos parâmetros mas foi estendido a 60 min (tempo total), no caso de Radiello™ e 80 min nos casos com algodão. O aumento do tempo da corrida cromatográfica (manteve-se a rampa de aquecimento de 4°C/min, estendendo-se o tempo a que o aparelho esteve na temperatura máxima definida), deve-se ao facto de os tempos de retenção dos compostos voláteis separados pela coluna cromatográfica DB5, não coincidirem com os tempos obtidos pela coluna WAX, ou seja, poderemos ter compostos a eluir mais tarde na DB5, pelo que deste modo se garante que à partida todos os compostos terão tempo de ser eluídos, não havendo perda de informação.

Os espectros de FID e massa encontram-se nos anexos C e D para Radiello™, e anexos H e I algodão.

2.6. Análise por Componente Principal (PCA)

Neste trabalho foi utilizado este método estatístico para uma divisão eficiente dos vários voluntários, de acordo com os compostos voláteis que os caracterizam, em subgrupos. Cada subgrupo formado significa a existência de um ou mais compostos que distanciam estes indivíduos dos restantes.

Ao integrar os picos cromatográficos, foi imposto um limite de integração a iniciar-se apenas aos 8,60 min de modo a eliminar-se o pico intenso de solvente, e as áreas inferiores a 2000 unidades foram rejeitadas no caso da amostragem com Radiello™ e áreas inferiores a 20

unidades no caso de amostragem com Algodão, tendo em conta que este último método se demonstrou bastante menos sensível.

Os valores de área utilizados não foram as áreas absolutas, mas sim áreas relativas em percentagem, calculadas da seguinte forma:

$$\frac{\text{Área do pico}}{\text{Área total dos picos considerados}} \times 100 = \text{Área relativa \%}$$

➤ Radiello™:

Foram selecionados os 29 picos de maior intensidade, considerados como sendo os mais importantes no que toca à caracterização dos voluntários. Portanto a análise estatística foi feita com base nestes picos apenas. A tabela 24 (apêndice B) é referente a esses picos e ao tempo de retenção associado.

➤ Algodão:

Ao ser verificado que a sensibilidade diminuía substancialmente com este método de amostragem, foram aceites picos com áreas 100 vezes inferiores ao mínimo dos picos obtidos com Radiello™, pelo que foi obtido um total de 469 picos para o tratamento dos dados. A tabela 43 (anexo G) é referente a todos os picos com os respetivos tempos de retenção.

Após uma análise aos cromatogramas obtidos, não foram tidos em conta os compostos que se encontravam presentes no branco, uma vez que seriam inerentes ao método utilizado, ainda que a sua área tenha sido tida em conta como fator integrante da área total dos cromatogramas.

3. Análise de Resultados

3.1. Tempo de Amostragem

Para se determinar a quantidade de dias que seria necessário um indivíduo utilizar os amostradores, de modo a que fossem obtidas concentrações de VOCs aceitáveis, foi realizado um ensaio de 7 dias, com respetiva análise por GC-FID, para os ensaios com carvão, e por GC/MS para os ensaios com algodão. Verificou-se que em ambos os casos, a partir de 4 dias já não haveria uma diferença significativa em termos de perfil cromatográfico, tendo em conta que as proporções relativas dos picos se mantinham semelhantes e não havia qualquer tipo de ganhos em termos de compostos químicos retidos. Deste modo foram escolhidos os 4 dias como tempo de amostragem. Foi realizado um ensaio do branco, a fim de se eliminar os compostos inerentes ao método analítico e de amostragem, uma vez que estariam presentes em todos os cromatogramas, sendo estes provenientes do ambiente em que foram realizadas as análises, do manuseamento pré-análise, do método de extração e até mesmo do aparelho de GC utilizado. Para realização do branco foi utilizado um cartucho Radiello™ e algodão, inutilizados. Os seguintes cromatogramas estão todos à mesma escala, e demonstram os resultados obtidos para ambos os métodos, Radiello™ e algodão, respetivamente:

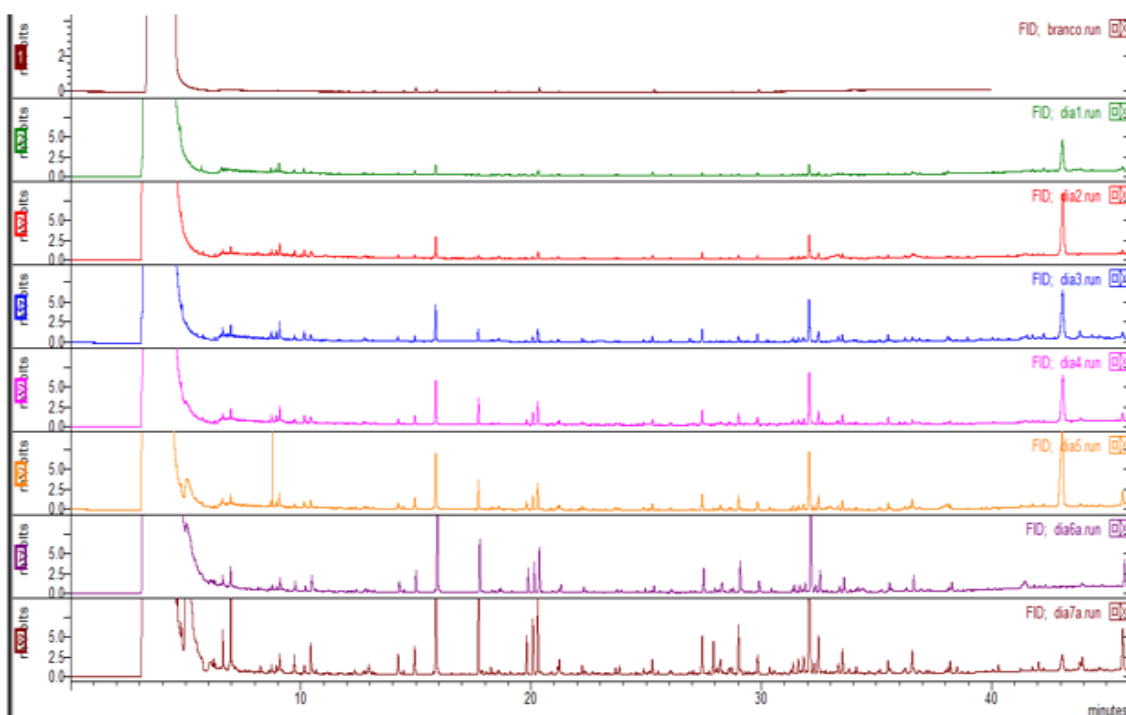


Figura 14- Cromatogramas do branco e dia 1 a dia 7, para Radiello™.

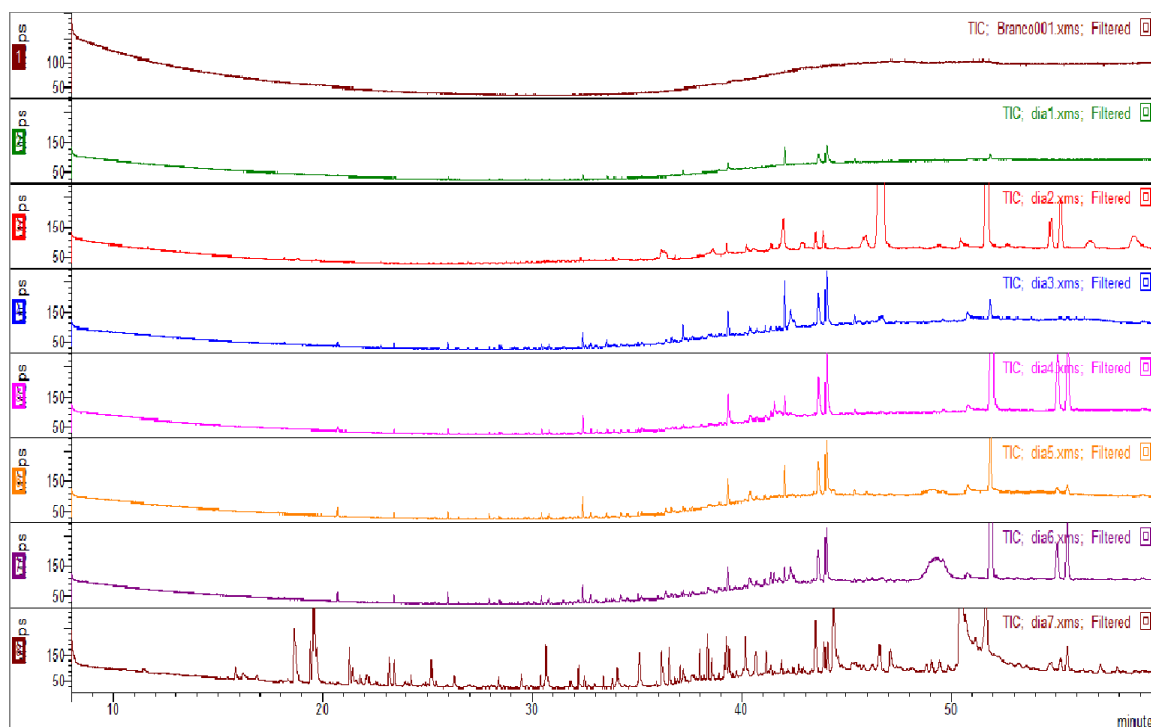


Figura 15 - Cromatogramas do branco e dia 1 a dia 7, para algodão.

3.2. Tratamento dos dados cromatográficos

Para efetuar o tratamento dos dados foram utilizadas as áreas relativas (em percentagem) dos picos dos espectros obtidos através de GC-FID (anexo B e G). Dada a configuração do sistema (coluna polar e não revestida para FID e coluna polar e não polar para MS) é possível tentar identificar os picos que se revelaram importantes após a realização da análise estatística, uma vez que a coluna DB5 altera ligeiramente os tempos de retenção, mas a maior parte dos picos eluem pela mesma ordem que na coluna WAX (ver figura 16). Na amostragem através de Radiello™ foram selecionados até 30 compostos, por uma questão de simplificação, que no geral dos 14 voluntários eram os mais importantes (maior área), ainda que, em vários casos, alguns compostos com área elevada para um voluntário, se verifiquem inexistentes para outro. No caso da amostragem com algodão, a restrição aos picos utilizados foi substancialmente menor devido à baixa concentração de analitos presentes nas amostras. Os valores de área considerados correspondem em geral a mais de 80% da área total de cada cromatograma.

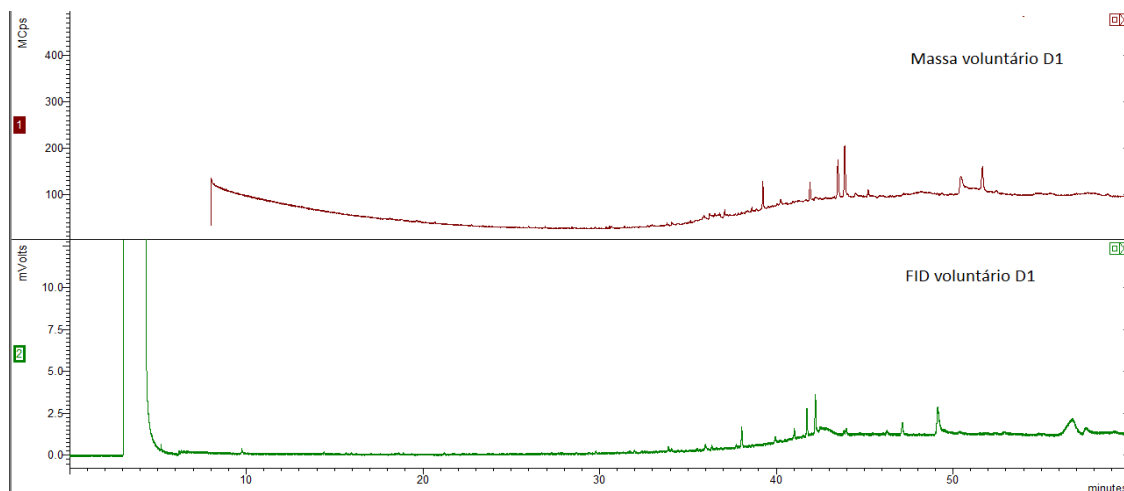


Figura 16 - Cromatogramas obtidos por GC/MS e GC-FID para o mesmo voluntário que ilustram a mesma ordem de eluição dos compostos para ambos os métodos (os cromatogramas não estão à mesma escala).

3.3. Índices de Kovats

Os índices de Kovats calculados a partir dos resultados de GC-FID, para os tempos de retenção dos picos de cada voluntário (de A a N – Radiello™; A1 a Q1 – Algodão), encontram-se nas tabelas nos anexos A e F (os valores não atribuídos, para ambos os métodos, devem-se ao facto de serem picos compreendidos entre os hidrocarbonetos C28 e C29, onde C29 não foi detetado no programa de cromatografia utilizado para Radiello™, no caso dos hidrocarbonetos injetados em para o caso do algodão verificou-se que a partir de C31 os restantes hidrocarbonetos não eluíram) bem como os índices de Kovats dos hidrocarbonetos padrão.

3.4. Análise por Componente Principal

3.4.1. Radiello™

Após selecionados os picos relevantes, com os critérios enunciados anteriormente, foi efetuada a análise por componente principal. Este modelo realiza combinações lineares entre as áreas dos picos (variáveis) para os diferentes voluntários (objetos). Do seu cálculo resultou que os compostos selecionados explicam 49,25% da variância total do sistema. A primeira componente principal (PCA 1) explica 33,24% da variância dos objetos em estudo, já a segunda componente principal (PCA 2) explica 16,01%. O modelo foi testado com recurso a 5 componentes principais, mas verificou-se que a partir da segunda componente os resultados obtidos não eram relevantes, uma vez que a variância total aumentava insignificativamente (menos de 1%). Na figura 17 está ilustrada a representação bidimensional da 1ª componente principal vs a 2ª componente principal (PCA 1 vs PCA 2).

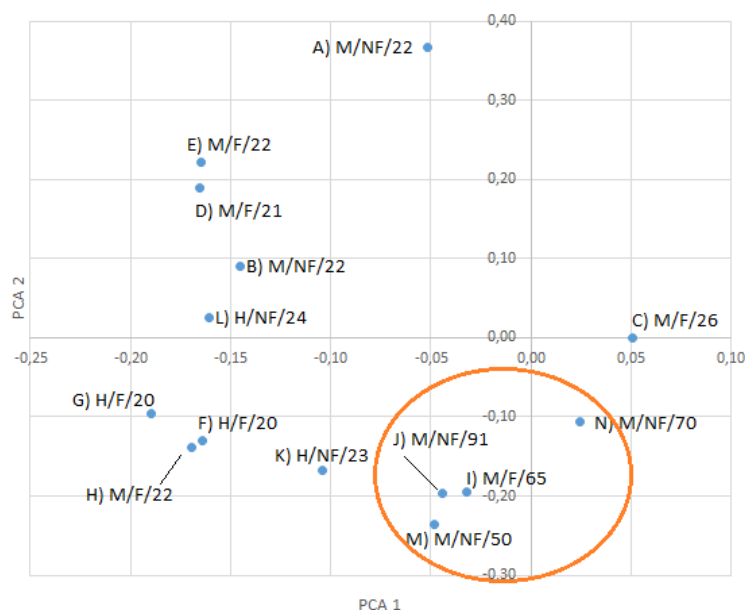


Figura 17 - Representação bidimensional da PCA 1 vs. PCA 2 para os diferentes voluntários (objetos de estudo). H e M indicam o género (Homem e Mulher); F e NF (fumador e não fumador) - os hábitos tabágicos; algarismos - as idades dos voluntários.

Verifica-se na figura 17 que este modelo de 29 compostos apenas consegue separar os objetos em função da idade (zona laranja). O género, bem como os hábitos tabágicos dos voluntários, ou até mesmo a atividade profissional, aparentemente não influenciam a diferenciação entre os indivíduos. A representação bidimensional PCA 1 vs PCA 2 para os

picos selecionados (variáveis) está representada na figura 18. A tabela com os valores encontra-se em anexo (anexo E, tabela 25). Com esta representação é possível compreender a razão de certos indivíduos estarem agrupados de uma maneira específica. Estes agrupamentos devem-se à existência de um composto, ou conjunto de compostos, que caracterizam apenas os indivíduos que se encontram na sua vizinhança (em termos espaciais do gráfico bidimensional). Por exemplo, o voluntário A distancia-se dos restantes voluntários devido à existência de um composto (pico 24 da figura 9) que não está presente no odor dos restantes. Recorrendo à matriz (tabela 25, anexo E), obtida para a distribuição espacial dos picos, é possível representar o seguinte gráfico (figura 18).

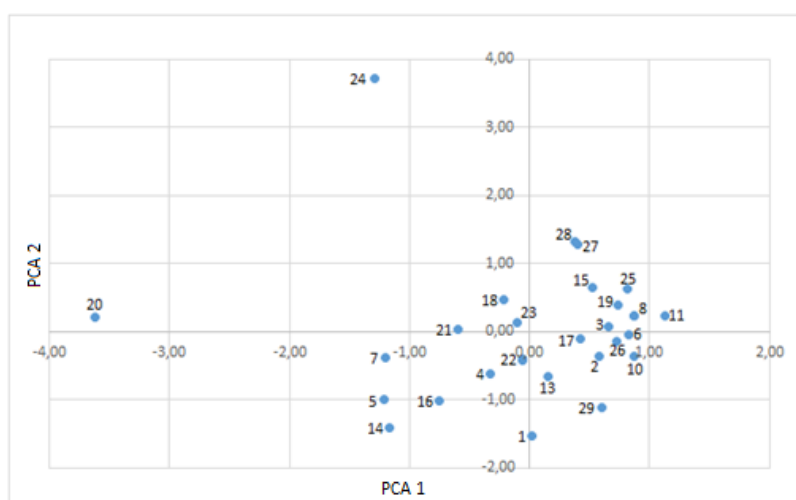


Figura 18 - Representação bidimensional da PCA 1 vs. PCA 2 para as diferentes variáveis (picos cromatográficos) dos valores referente à tabela 25 (anexo E).

Quanto maior a distância relativamente ao 0 dos eixos, dos diferentes vetores, para cada pico, maior é a influência desse composto para caracterizar um determinado objeto, quer na PCA 1 quer na PCA 2. Os compostos que se encontram localizados no centro do gráfico, isto é, próximos da origem, não caracterizam ninguém nem na primeira componente principal, nem na segunda. Neste caso, como a informação introduzida no programa (número de picos) foi bastante mais reduzida, a PCA gerada contém todos os 29 picos selecionados, ainda que alguns deles não caracterizem toda a amostragem, como se pode verificar pela tabela 24 (anexo B).

Recorrendo às duas representações bidimensionais acima demonstradas e às áreas relativas obtidas para cada pico, é possível identificar quais os compostos mais importantes na caracterização da população em estudo. Recorrendo aos cromatogramas de GC/MS, é possível ter uma informação estrutural desses compostos e assim proceder, tentativamente, à

sua identificação. A identificação é tentativa, pois não foram utilizados padrões para confirmar as identidades atribuídas.

Os índices de retenção calculados para GC-FID (Anexo A) foram utilizados para auxiliar no processo de tentativa de identificação dos compostos. O cálculo dos mesmos índices para os cromatogramas obtidos por GC/MS, em virtude de ser num sistema com duas colunas, tem uma aplicação limitada, e por isso não foram utilizados, apenas foram utilizados como referência para garantir que os picos selecionados eram os mesmos para todos os voluntários. Relativamente aos compostos que caracterizam o odor dos diferentes indivíduos é possível fazer as seguintes associações:

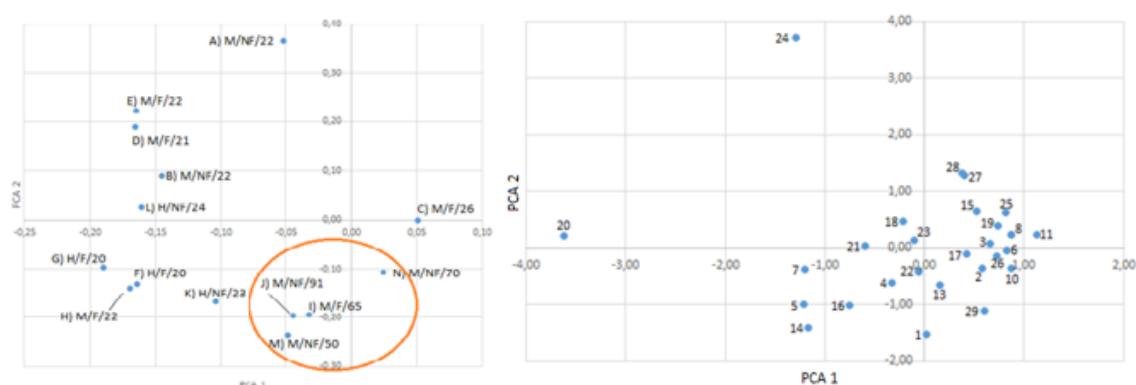
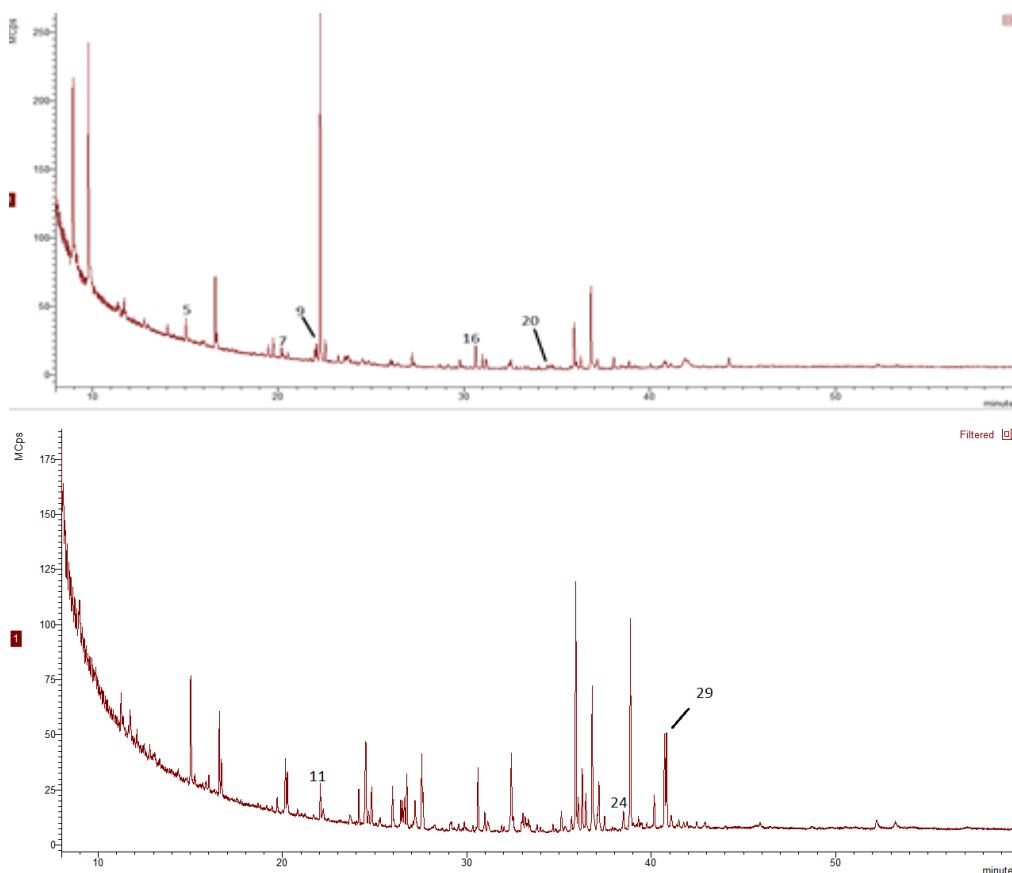


Figura 19 – Representações bidimensionais da distribuição dos voluntários (à esquerda) e dos picos correspondentes à mesma distribuição (à direita) - Radiello™.

- **Pico 1** - caracteriza os voluntários **I (M/F/65)**, **J (M/NF/91)**, **K (H/NF/23)**, **M (M/NF/50)** e **N (M/NF/70)** apenas na segunda componente principal (encontra-se perto do zero da primeira componente);
- **Pico 4** - caracteriza fortemente o voluntário **H (H/F/22)**, mas também caracteriza os restantes inseridos no 3º Quadrante;
- **Picos 5, 7, 14 e 16** - caracterizam o grupo de voluntários **F (H/F/20)**, **G (H/F/21)**, **H (H/F/22)**, **I (M/F/65)**, **J (M/NF/91)**, **K (H/NF/23)** e **M (M/NF/50)**;
- **Pico 11** - caracteriza maioritariamente o indivíduo **C (H/F/26)**;
- **Pico 20** - é representativo dos voluntários **B (M/NF/22)**, **D (M/F/21)**, **E (M/F/22)**, **L (H/NF/24)**, **G (H/F/21)** e **H (H/F/22)**;
- **Pico 24** - caracteriza apenas, de forma relevante, o voluntário **A (H/NF/22)**;

- O grande aglomerado de picos à direita do zero da componente principal 1 (**2, 3 15, 19, 26, 27**, etc.) define apenas os indivíduos **C (H/F/26)** e **N (M/NF/70)**, pois são os únicos presentes no 1º e 4º Quadrantes;
- **Pico 29** – também distancia os indivíduos **C (H/F/26)** e **N (M/NF/70)** dos restantes.

A primeira evidência a retirar foi a proximidade no gráfico bidimensional dos voluntários **I** e **J**, sendo ambos do mesmo agregado familiar, quando testado com Radiello™. O indivíduo **H**, familiar das pessoas enunciadas anteriormente, ficou enquadrado no mesmo quadrante (3º), sendo portanto uma proximidade aceitável. Os voluntários **M** e **N**, também são familiares, mas têm hábitos de vida bastante diferentes e as suas vidas não se cruzam diariamente. Foi possível verificar que a PCA 2 agrupa estes voluntários, no entanto ao longo da PCA 1 esse facto é menos notório, ainda que haja uma certa proximidade nas posições em que se encontram distribuídos. No que toca ao subgrupo formado pelos indivíduos **B, D, E** e **L** não foi possível a perceção de um fator claro que os agregasse, pois variam em género, hábitos tabágicos (ou ausência deles), áreas profissionais e até mesmo em zona de residência.



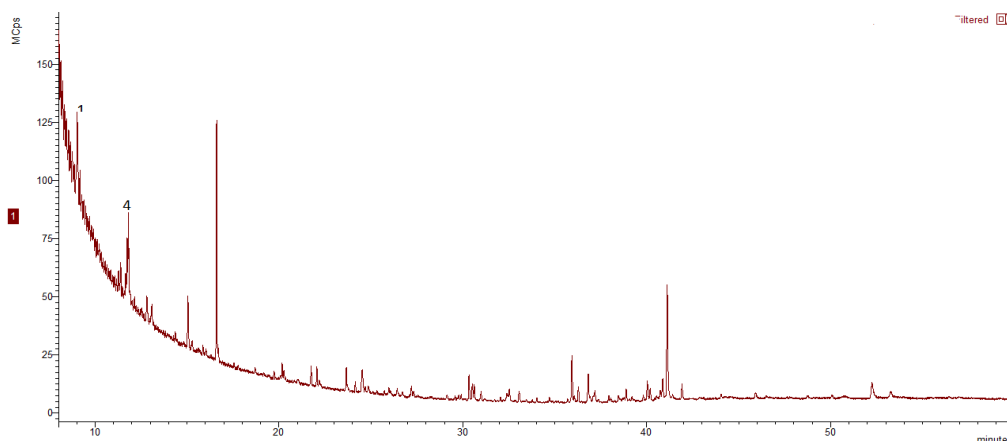


Figura 20 – Cromatogramas de massa de 3 voluntários com os picos selecionados para possível identificação após PCA para Radiello™.

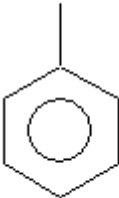
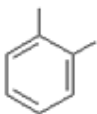
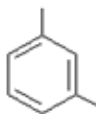
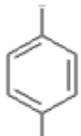
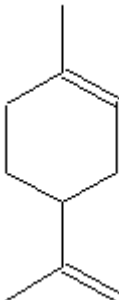
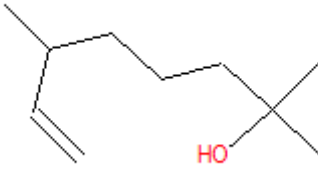
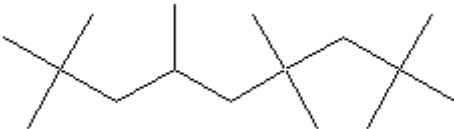
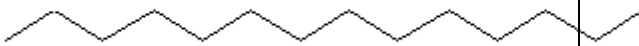
Recorrendo à base de dados NIST 2.0 foi feita a tentativa de identificação dos compostos acima referidos (figura 20), e posteriormente à comparação do índice de retenção de Kovats obtido com valores citados na literatura (tabela 7).

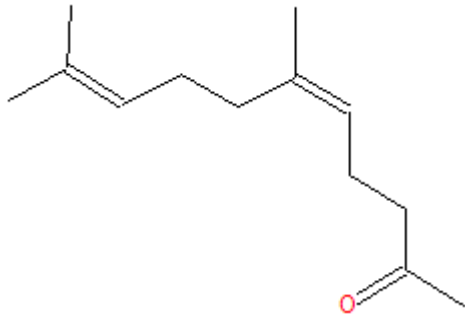
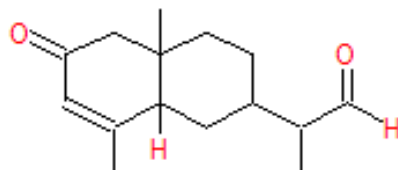
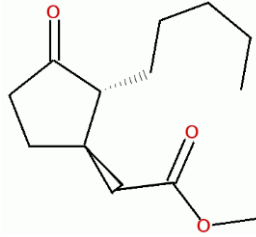
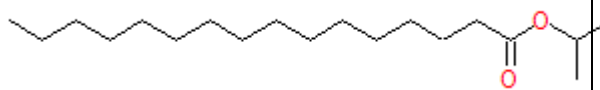
Os hidrocarbonetos encontrados, com a análise utilizada, são correspondentes aos picos 1, 4 e 14. O pico 1 provavelmente será Tolueno. Este químico é um poluente atmosférico. Os picos 4 e 14 inserem-se na mesma gama de compostos químicos, possivelmente serão respetivamente, Xileno (um isómero) e Tetradecano. O Xileno e o Tolueno encontram-se numa classe de químicos normalmente designada por compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno), que provém dos poluentes libertados pelos veículos motorizados.

Foi ainda possível encontrar uma série de compostos provenientes de fragrâncias, champô, géis de duche, e outros produtos da higiene diária, como seria eventualmente expectável. Os possíveis compostos inseridos nesta gama serão correspondentes aos picos 5, 7, 11, 16, 20 e 24. De acordo com a base de dados, estes compostos poderão ser, respetivamente, Limoneno, Di-hidromircenol, Permetil 101A, Nerilacetona, 2-Naftaleno Acetaldeído (2-(4a,8-Dimetil-6-oxo-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-napftaleno-2-il)-propionaldeído) e Di-hidro jasmonato de metilo. O limoneno é bastante utilizado na indústria dos perfumes, sendo integrado numa grande variedade de perfumes [61], sendo inclusivamente considerado um alergénico. O mesmo se verifica em relação ao Di-hidromircenol, Nerilacetona, 2-Naftaleno Acetaldeído e Di-hidro Jasmonato de metilo [61]. Relativamente ao Permetil 101A, é um químico utilizado na indústria cosmética como sendo um agente de limpeza [62], e por vezes é utilizado no fabrico de óleos para diminuir a viscosidade dos mesmos.

Relativamente ao pico 29, poderá ser o ácido gordo Palmitato de isopropilo. Este ácido costuma estar bastante presente em pessoas, essencialmente, com peles oleosas.

Tabela 7 - Estruturas moleculares dos picos que foram tentativamente identificados por Radiello™.

Picos possivelmente identificados	Estrutura molecular
1 (Tolueno)	
4 (Xileno)	<div>    </div> <div> <p>o-xileno</p> <p>m-xileno</p> <p>p-xileno</p> </div>
5 (Limoneno)	
7 (Di-hidromircenol)	
11 (Permetil 101A)	
14 (Tetradecano)	

16 (Nerilacetona)	
20 (2-(4a,8-Dimetill-6-oxo-1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahidro-naftaleno-2-il)-propionaldeído)	
24 (Di-hidro jasmonato de metilo)	
29 (Palmitato de isopropilo)	

Utilizando os índices de retenção de Kovats calculados, é possível verificar que o valor obtido para o composto 1 é de 1140, sendo que na literatura o valor citado é de 1051, para uma coluna WAX, podendo-se considerar um valor próximo (coluna polar DB-WAX aceita-se variações na ordem dos 200) [63]. Para o composto 2 o valor da literatura é de 1155 (orto), 1164 (meta) e 1232 (para), sendo que o valor obtido neste trabalho foi de 1240, estando dentro do intervalo aceite [63]. Para o composto 5 a literatura indica 1208 e o valor calculado foi 1369. No que diz respeito ao composto 7, o valor obtido foi 1566, o valor de referência é 1438 [64]. Relativamente aos compostos 11, 16, 20 e 24 não foram encontrados valores publicados para o mesmo tipo de coluna. O composto 14 sendo um hidrocarboneto, é confirmado pela injeção dos padrões para cálculo dos índices de Kovats (1400). Finalmente, o composto 29 é retratado na literatura com um índice de retenção de 2250, para uma coluna polar, não sendo especificado qual a coluna, no entanto, o valor obtido foi 2548, sendo a diferença entre ambos inferior a 200 [65].

Os compostos tentativamente identificados estão inseridos na classe de odores secundários e terciários, isto é, compostos que não provém diretamente do organismo humano, mas sim dos produtos químicos utilizados para tratamento do corpo, higiene pessoal e compostos provenientes do meio ambiente, mais especificamente, os poluentes atmosféricos.

3.4.2. Algodão

O mesmo cálculo estatístico foi aplicado à amostragem com algodão, tendo-se concluído que os compostos utilizados para a análise explicam cerca de 90% da variância total do sistema. A primeira componente principal (PCA 1) explica 14,64% da variância dos objetos, já a segunda componente principal (PCA 2) explica 1,80%, valores bastante inferiores aos obtidos pelo método anterior. O modelo foi também testado com recurso a 5 componentes principais verificando-se que a partir da segunda componente os resultados obtidos continuaram a não ser relevantes. Na figura 21 está ilustrada a representação bidimensional da 1ª componente principal vs a 2ª componente principal (PCA 1 vs PCA 2).

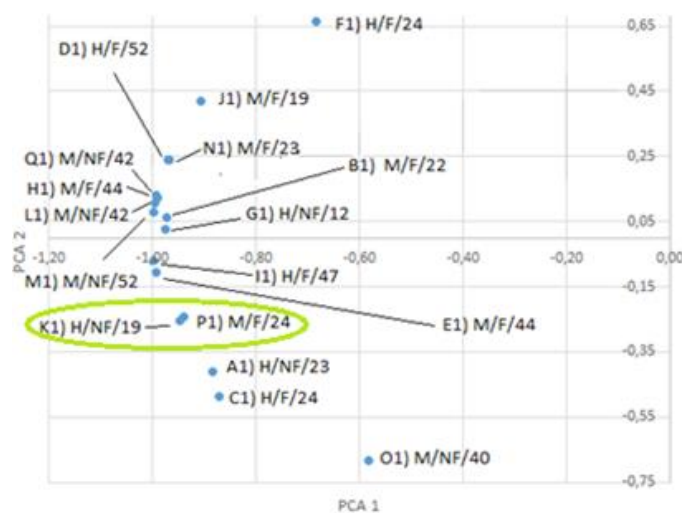


Figura 21 – Representação bidimensional da 1ª componente principal vs a 2ª componente principal (PCA 1 vs PCA 2) para algodão; na zona verde estão situados dois voluntários do mesmo agregado familiar; H e M indicam o género (Homem e Mulher); F e NF (fumador e não fumador) - os hábitos tabágicos; algarismos - as idades dos voluntários.

Após uma análise cuidada aos resultados obtidos através das PCAs, para este método de amostragem, verifica-se de imediato que realmente o fator genético é determinante no perfil de compostos orgânicos voláteis libertados pelo ser humano (Figura 22). Esta conclusão provém da zona assinalada a verde, tendo em conta que os dois indivíduos (K1 e P1) são irmãos e que se encontram bastante próximos na distribuição bidimensional. Tal como na análise anterior, quer o género, quer os hábitos tabágicos continuaram sem se revelar um fator determinante para distinção química, em termos de VOCs, dos vários seres humanos. Verificou-se mais uma vez a relevância da faixa etária, como se pode observar pela figura 22, tendo em conta que todos os indivíduos com idades superiores a 42 anos (zonas destacadas a amarelo), se encontram bastante próximos, significando portanto uma grande semelhança em termos de perfil cromatográfico para todos os casos.

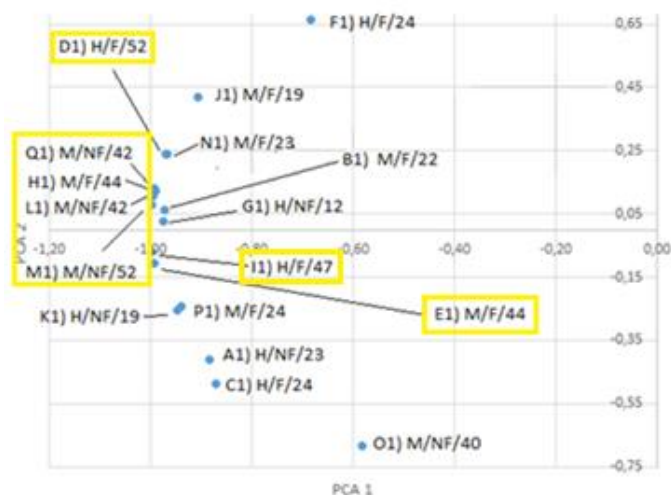


Figura 22 – Representação bidimensional da 1ª componente principal vs a 2ª componente principal (PCA 1 vs PCA 2) para algodão; a amarelo verifica-se a proximidade dos voluntários com idade igual ou superior a 42 anos de idade.

Como foi enunciado anteriormente, esta análise estatística foi realizada com recurso a 469 picos selecionados pelas suas áreas, no entanto apenas 4 deles se revelaram importantes para a diferenciação dos diversos voluntários. O gráfico responsável pela distribuição bidimensional destes indivíduos, de acordo com os 4 picos que se demonstraram relevantes (Anexo J, tabela 44), é apresentado na figura 23. O número reduzido de picos obtidos após a PCA deve-se ao facto de a informação introduzida para realização da mesma ser bastante mais pormenorizada do que no caso com Radiello™, como tal, o programa conseguiu gerar uma separação mais minuciosa baseada apenas nos picos comuns a toda a amostragem.

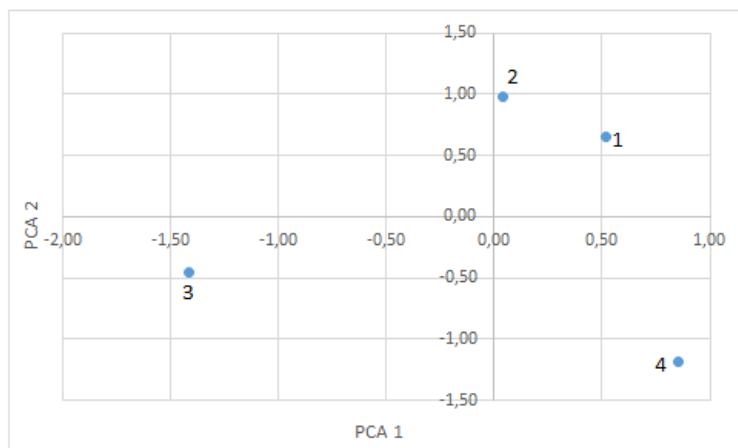


Figura 23 – Representação gráfica da distribuição bidimensional dos 4 picos que se demonstraram relevantes para a diferenciação dos diversos voluntários no algodão.

Observando ambos os gráficos (figura 21 e 22), verifica-se que na primeira componente principal, todos os voluntários são fortemente caracterizados pelo pico 3, movendo-os todos para a o primeiro e terceiro quadrantes. Quanto à segunda componente principal diferencia os indivíduos que se encontram no primeiro quadrante, dos restantes, por influência dos picos 1 e 2. Os voluntários que se encontram localizados mais longe do eixo do zero da segunda componente principal, devem o seu afastamento ao facto de serem fortemente caracterizados pelo pico 2 (indivíduos com valores maiores na PCA 2) e pelo pico 4 (indivíduos com menores valores na PCA 2), um exemplo concreto é o voluntário O1, sendo que dos vários compostos que compõe o seu odor, os que se destacam são o composto 3 e 4. Estes dois compostos são de tal maneira influentes que o destacam de todos os outros voluntários, como se pode observar.

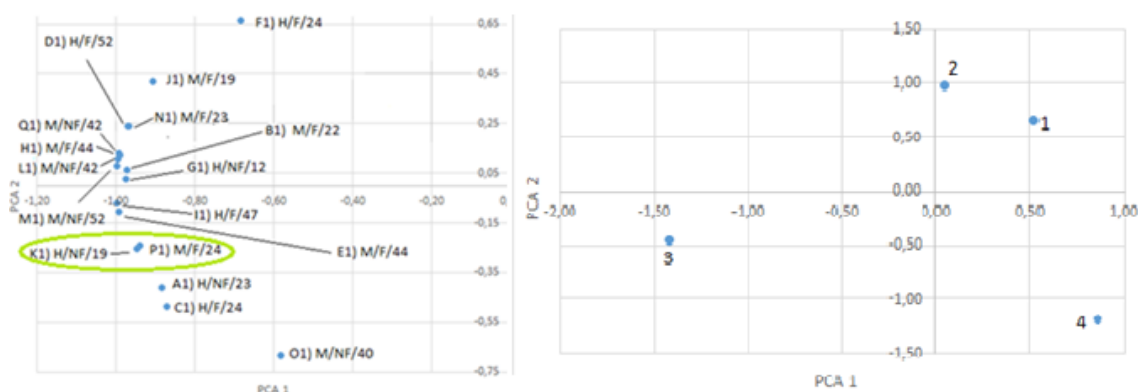


Figura 24 – Representações bidimensionais da distribuição dos voluntários (à esquerda) e dos picos correspondentes à mesma distribuição (à direita) - Algodão.

Foi então possível retirar a seguinte informação detalhada, a partir dos gráficos anteriores (figura 24), relativa à influência de cada pico na distribuição bidimensional dos voluntários:

- **Picos 1 e 2** – na primeira componente principal caracterizam essencialmente o voluntário **F1 (H/F/24)**, que se destaca do grande aglomerado de indivíduos à sua esquerda;
- **Pico 3** – é um pico de máxima relevância segundo a orientação da primeira componente principal, para todos os voluntários, uma vez que é o responsável pela localização de todos eles no 1º e 3º Quadrantes;
- **Pico 4** – é de tal forma importante no perfil cromatográfico do voluntário **O1 (M/NF/40)** que o distingue dos restantes indivíduos segundo a primeira componente principal;
- **Pico 1 e 2** - caracterizam essencialmente os voluntários **B1 (M/F/22)**, **D1 (H/F/52)**, **F1 (H/F/24)**, **G1 (H/NF/12)**, **H1 (M/F/44)**, **J1 (M/F/19)**, **L1 (M/NF/42)**, **M1 (M/NF/52)**, **N1 (M/F/23)** e **Q1 (M/NF/42)** na segunda componente principal, inserindo os voluntários no 1º Quadrante da distribuição bidimensional;
- **Picos 3 e 4** – são os picos responsáveis pelo aglomerado de indivíduos que se inserem no 3º Quadrante, mais especificamente **A1 (H/NF/23)**, **C1 (H/F/24)**, **E1 (M/F/44)**, **I1 (H/F/47)**, **K1 (H/NF/19)**, **O1 (M/NF/40)** e **P1 (M/F/24)** através da diferenciação através da segunda componente principal.

Ao ser utilizado algodão, mais uma vez foi notória a influência do fator genético, tendo em conta a quase sobreposição dos indivíduos **P1** e **K1**, uma vez que são irmãos. A proximidade de todos os indivíduos com faixas etárias superiores a 42 anos, veio confirmar a influência da idade na distribuição bidimensional dos indivíduos, independentemente dos seus estilos de vida, zona geográfica e género.

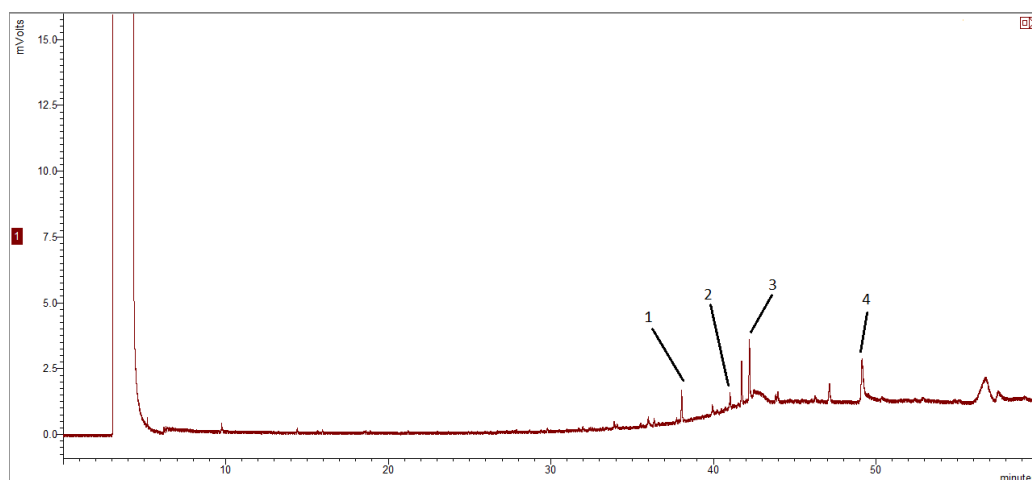

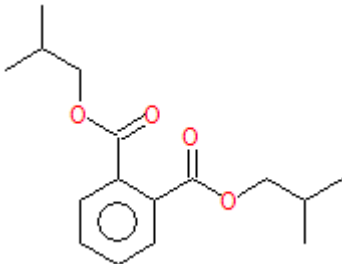


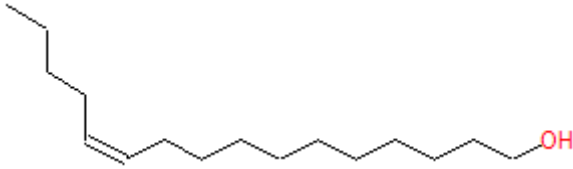
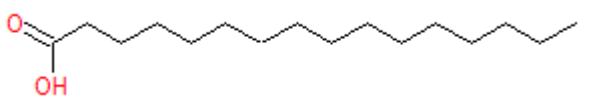
Figura 25 - Exemplo dos 4 picos obtidos por PCA (presentes em todos os voluntários) do voluntário D1 – Cromatograma de FID.

Para a tentativa de identificação dos picos, recorreu-se mais uma vez à base de dados NIST 2.0, e posteriormente à comparação do índice de retenção de Kovats obtido com valores citados na literatura.

Verificou-se que os compostos 1 e 3 são da família dos álcoois, família de composto bastante relatada na literatura referente a VOCs libertados pelo ser humano vivo, sendo que o 1 poderá ser o 1-Hexadecanol e o 3 o Hexadecen-1-ol (não é possível especificar o isómero, havendo várias posições possíveis para a ligação dupla). Como foi referido anteriormente, os álcoois são uma classe de compostos bastante utilizados na indústria dos perfumes e cosmética, pelo que é um composto usual no *headspace* do ser humano, proveniente de fonte externa ao organismo. O composto 2 deverá ser o Diisooctil Ftalato, sendo que os Ftalatos também são correntemente utilizados na indústria cosmética, mais especificamente em vernizes, ou até mesmo em pesticidas, que como é sabido, normalmente são comercializados em forma de gás, sendo então suscetíveis de serem detetados no ar que envolve o ser humano [66]. O composto 4, que poderá ser o Ácido Hexadecanóico, poderá realmente ser um VOC libertado pelo organismo, tendo em conta que o corpo humano liberta vários tipos de ácidos carboxílicos, normalmente constituídos por mais de dez átomos de carbono, provenientes da oxidação de álcoois e aldeídos por parte das vias metabólicas normais ao funcionamento do nosso organismo [67]. A tabela seguinte mostra a estrutura molecular dos VOCs que foram possivelmente identificados com recurso à base de dados:

Tabela 8 - Estruturas moleculares dos picos que foram tentativamente identificados por algodão.

Picos possivelmente identificados	Estrutura molecular
1 (1-Hexadecanol)	
2 (Diisooctil Ftalato)	

3 (Hexadecen-1-ol)	
4 (Ácido Hexadecanóico)	

O índice de retenção de Kovats obtido para o composto 1 foi de aproximadamente 2583, uma que na literatura estão citados valores perto 2385, verifica-se que é um valor aceitável (variação de 200 é aceitável para coluna DB-WAX polar) [63]. Para os compostos 2 e 3 não há literatura que suporte esta possível comparação, num trabalho desenvolvido em coluna DB-WAX. Para o composto 4 não foi possível calcular o índice de retenção uma vez que se encontra entre os hidrocarbonetos C31 e C32 (C32 não foi detetado no cromatograma), no entanto pelo tempo de retenção estima-se que o seu índice se situe entre 3100 e 3200, na literatura é referido o valor de 2900, pelo que também é um valor dentro da gama esperada [65].

Verificou-se que os compostos que se mostraram importantes para realização da análise por componente principal se enquadram na classe dos odores primários e secundários, sendo que estas duas classes são as mais relevantes para caracterização do ser humano em termos olfativos.

3.4.3. Comparação de Métodos de Amostragem

Comparando os dois métodos, e como já foi referido anteriormente, foi possível verificar que o método de amostragem com Radiello™ se mostrou um método bastante mais sensível, como se pode comprovar pela figura 26 e pela concentração dos picos obtidos.

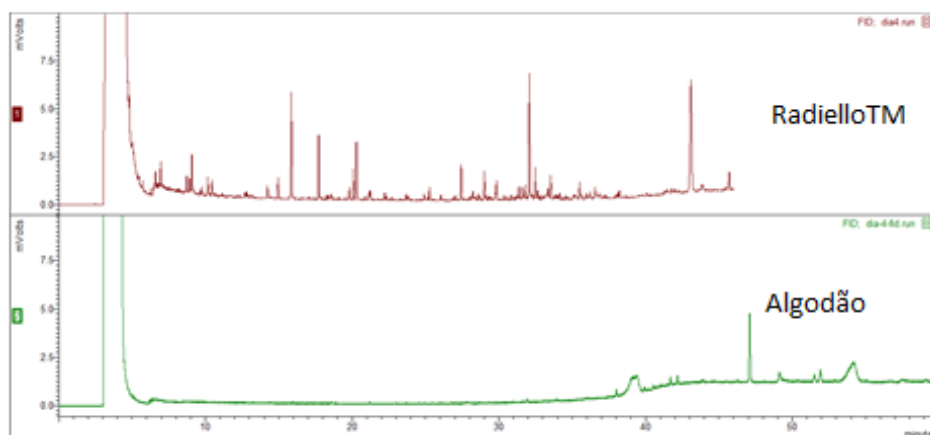


Figura 26 - Comparação entre os métodos de amostragem Radiello™ e algodão.

Os cromatogramas anteriores (figura26) são referentes ao mesmo voluntário, tendo sido obtidos com o mesmo número de dias de amostragem. É notório que o método com algodão apresenta um perfil cromatográfico mais pobre em termos de VOCs capturados e em termos de intensidade dos mesmos.

Foi estudada também a possibilidade de realizar uma análise por componente principal com a junção dos dados de ambos os métodos, com o intuito de perceber se haveria uma separação bidimensional dos voluntários baseada no método de amostragem utilizado, tendo em conta que o mesmo não se poderia verificar, caso os dois métodos se mostrassem eficientes para este estudo, pois em teoria, o método de amostragem não poderia influenciar os perfis cromatográficos obtidos a menos que não fossem comparáveis ao serem aplicados nas mesmas condições. Verificou-se então que estatisticamente os métodos não são comparáveis, uma vez que os perfis cromatográficos obtidos por ambos os métodos originariam uma separação dos voluntários em função do método de amostragem e não em função dos picos caracterizadores. Ao ter sido verificado este facto, os dados foram tratados individualmente de com o intuito de se poder analisar quais as diferenças entre ambos. Para que fosse possível realizar uma PCA com os resultados de algodão e Radiello™, seria necessária a existência de pelo menos 4 compostos comuns a toda a amostragem, o que não se verificou.

Na figura 27, está ilustrado mais uma vez a diferença significativa entre os métodos de amostragem relativos a outro voluntário. Os cromatogramas encontram-se à mesma escala.

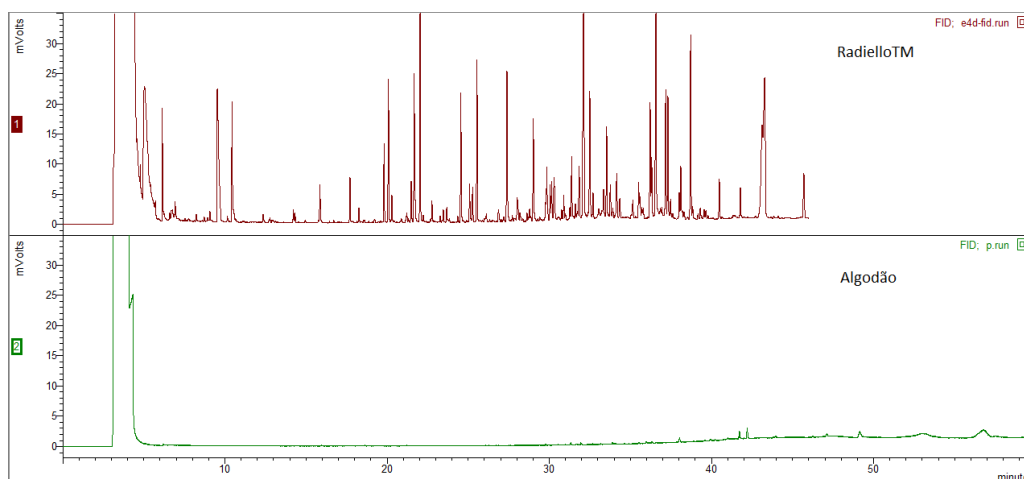


Figura 27 - Comparação entre os métodos de amostragem Radiello™ e algodão.

Analisando os cromatogramas obtidos ao fim de 4 dias, para o caso de Radiello™, e 7 dias, para o caso de algodão, pode-se verificar que em termos de concentrações de VOCs obtidos, ambos os cromatogramas se apresentam idênticos. Pela figura 28, relativa ao mesmo indivíduo (cromatograma superior – Radiello™; cromatograma inferior – Algodão), podemos observar que possivelmente os métodos são complementares, tendo cada um deles informação não presente no outro. Este facto pode vir a ser interessante aprofundar em estudos futuros.

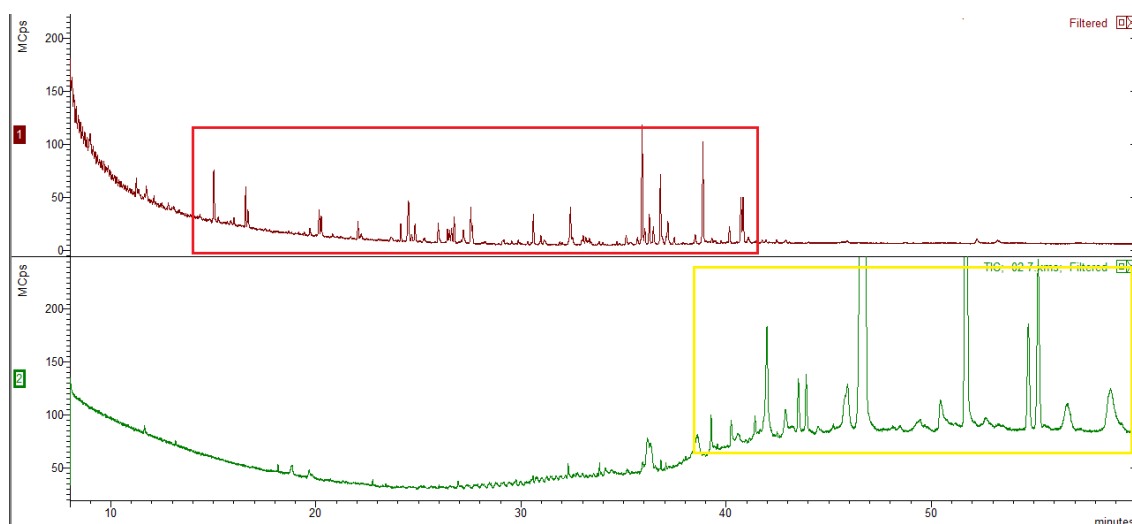


Figura 28 - Cromatograma de MS do mesmo indivíduo (em cima Radiello™, em baixo Algodão).

4. Conclusão

Neste trabalho foi introduzida uma metodologia analítica de quantificação relativa e tentativa de identificação de analitos característicos da matriz humana, tendo como princípio a comparação entre dois métodos de amostragem distintos. As metodologias utilizadas mostraram-se simples e cómodas, de serem utilizadas por parte dos voluntários.

Os resultados demonstraram que os compostos químicos que caracterizam o odor do ser humano estão em concordância com o descrito na literatura, mais especificamente ácidos gordos, *musks*, álcoois e hidrocarbonetos.

A análise por componente principal mostrou-se um método estatístico útil para separação dos voluntários de acordo com os VOCs que os caracterizam. Seria de esperar que se conseguisse uma diferenciação dos indivíduos fumadores dos não fumadores, ou segundo as suas áreas profissionais, ou até mesmo de acordo com o género a que pertencem, o que não se verificou. Foi então notória a distinção dos objetos em estudo em termos de faixas etárias, uma vez que se obteve um subgrupo onde se enquadravam as pessoas com idades superiores a 42 anos, em ambos os métodos de amostragem, ainda que o método com Radiello™ se tenha mostrado mais efetivo quando à diferenciação por faixa etária. Neste subgrupo, obtido pela amostragem com Radiello™, o fator determinante foi a alta concentração de hidrocarbonetos, o que se pode dever a uma vida mais sedentária por parte dos voluntários com idades mais avançadas, ou até mesmo ao facto de todos eles residirem em grandes cidades, sendo assim expostos a mais poluentes atmosféricos. Assim, parece que os únicos fatores de distinção nítida, após conclusão do trabalho, são os fatores genético, tal como referido na literatura, e ainda a faixa etária, verificado por ambos os métodos de amostragem. Não foi possível efetuar mais nenhum tipo de conclusão relativamente à diferenciação de odores libertados pelos diferentes seres humanos.

Outra conclusão a tirar deste trabalho, é a necessidade de aprofundar mais esta área, de modo a perceber qual o método de amostragem mais indicado para se capturar VOCs primários e secundários libertados pelo organismo humano, de modo a que futuramente se possam aplicar os VOCs à medicina, em situações de catástrofe natural e até mesmo na construção de *kits* que facilitem o trabalho das unidades caninas, mas para que tal aconteça é necessário um conhecimento aprofundado da real composição do perfil de VOCs do ser humano vivo e morto. No que diz respeito à comparação dos dois métodos utilizados, verifica-se que, ainda que tenha sido possível obter resultados semelhantes quanto à diferenciação por faixa etária e fator genético, o método com algodão revelou-se bastante menos eficiente. Na literatura não existe qualquer tipo de trabalho em que o algodão tenha sido utilizado como amostrador passivo para obtenção exclusivamente de VOCs, pois os trabalhos desenvolvidos utilizam o algodão

essencialmente para amostras líquidas, isto é, amostras de suor, saliva, entre outras. Foi também possível concluir que a sensibilidade do método com algodão é bastante inferior ao método com Radiello™, pois os cromatogramas obtidos revelaram-se substancialmente mais pobres em termos de perfil cromatográfico. Possivelmente se tivesse sido aumentado o tempo de amostragem com algodão, os resultados teriam sido mais esclarecedores, como se pode comprovar pelo cromatograma do dia 7, onde se obtém muito mais VOCs com concentrações bastante mais elevadas, no entanto o facto de os voluntários terem de usar o amostrador durante vários dias, foi um fator limitante para este estudo. No caso de se ter obtido amostras mais concentradas e com mais compostos, ter-se-ia mais informação química e consequentemente talvez houvesse a possibilidade de realizar uma PCA com ambos os métodos, que poderia ter sido bastante útil para concluir quanto à complementaridade, ou não, destes dois métodos. O método de amostragem com algodão revelou-se mais eficiente na captura de VOCs provenientes essencialmente do organismo humano, isto é, VOCs pertencentes à classe dos odores primários. Já no método de amostragem com Radiello™ os compostos tentativamente identificados pertenciam às classes dos odores secundários e terciários. Deste modo, em termos de caracterização do perfil de VOCs libertados pelo ser humano vivo, o algodão foi mais eficiente, não tendo sido captados tantos compostos provenientes do meio ambiente ou dos produtos higiénicos utilizados por cada voluntário.

Uma vez que as amostras com algodão foram submetidas a azoto gasoso para que se procedesse à concentração das amostras, poderá também ter levado à perda de alguns compostos relevantes, mais especificamente os mais voláteis, podendo ser essa a causa do pobre perfil de VOCs com tempos de retenção inferiores a 30 min nos cromatogramas obtidos. Em suma, com os parâmetros definidos para a realização deste trabalho, o método com algodão, ainda que economicamente mais favorável, não se revelou tão favorável em termos científicos. No entanto, é um método que se poderá mostrar eficiente quando direccionado para compostos específicos, nomeadamente compostos com tempos de retenção mais elevados (que sejam eluídos no fim do cromatograma), aumentando o tempo de amostragem.

5. Referências Bibliográficas

- [1] – Disponível em <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/volatile-organic-compounds-impact-indoor-air-quality> - Acedido a 11 de Fevereiro de 2016.
- [2] – M. Statheropoulos; A. Agapiou, "Field Chemical Analysis and Technology: For Locating Entrapped People", *Journal of Process Analytical Chemistry*, p. 6-11.
- [3] – R. R. Hoque; P. S. Khillare; T. Agarwal; V. Shridhar; S. Balachandran, "Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India", *Science of The Total Environment*, vol. 392, p.30-40, **2008**.
- [4] – J. Colls, Air Pollution, Taylor & Francis e-Library, Second edition, **2003**.
- [5] - VOCs: An Indoor Air Quality Health Risk. Disponível em: <http://www.e-inst.com/voc-monitoring/>. Acedido a 11 de Fevereiro de 2016.
- [6] – Disponível em <http://www.insa.pt/sites/INSA/Portugues/AreasCientificas/SaudeAmbiental/AreasTrabalho/ArSaudeOcupacional/Paginas/inicial.aspx>. – Acedido a 15 de Fevereiro de 2016.
- [7] – J. D. Fenske; S. E. Paulson; "Human breath emissions of VOCs", *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 49, p. 594–598, **1999**.
- [8] – H. C. Shields; D. M. Fleischer; C. J. Weschler, "Indoor Air", *J. Indoor Air Qual. Climate*, nº 6, p. 2–17, **1996**.
- [9] – P. Houeto; J. R. Hoffman; P. Got; B. D. Vu; F. J. Baud, "Acetonitrile as a possible marker of current cigarette-smoking", *Human & experimental toxicology*, nº 16, pp. 658-661, **1997**.
- [10] – K. Fujioka; T. Shibamoto, "Determination of toxic carbonyl compounds in cigarette smoke", *Environmental Toxicology*, vol. 21, p. 47-54, **2006**.
- [11] – J. Kwak; B. A. Geier; M. Fan; S. A. Gogate; S. A. Rinehardt; B. S. Watts; C. C. Grigsby; D. K. Ott, "Detection of volatile organic compounds indicative of human presence in the air", *Journal of Separation Science*, vol. 38, nº 14, p.2463-2469, **2015**.

- [12] – T. Murata; A. Rahardjo; Y. Fujiyama; T. Yamaga; M. Hanada; K. Yaegaki; H. Miyazaki, "Development of a compact and simple gas chromatography for oral malodor measurement", *J. Periodontol.*, vol. 77, p. 1142 – 1147, **2006**.
- [13] – C. E. Davis; M. J. Bogan; S. Sankaran; M. A. Molina; B. R. Loyola; W. Zhao; W. H. Benner; M. Schivo; G. R. Farquar; N. J. Kenyon; M. Frank, "Volatile and non-volatile analysis of biomarkers in human breath using differential mobility spectrometry", *IEEE Sensors J.*, vol. 10, p. 114 – 122, **2010**.
- [14] – A. M. Curran; S. I. Rabin; P. A. Prada; K. G. Furton, "Comparison of the volatile organic compounds presente in human odor using SPME-GC/MS", *Journal of Chemical Ecology*, vol. 31, nº 7, p. 1607-1619, **2005**.
- [15] – S. K. Jha; N. Marina; C. Liu; K. Hayashi, "Human body odor discrimination by GC-MS spectra data mining", *Analytical Methods*, vol. 7, p. 9549-9561, **2015**.
- [16] – A. M. Curran; P. A. Prada; B. S. Keneth; G. Furton, "The Differentiation of the Volatile Organic Signatures of Individuals Through SPME-GCMS of Characteristic Human Scent Compounds", *Journal of Forensic Sciences*, vol. 55, nº 1, p. 50-57, **2010**.
- [17] – L. Thomas, *The lives of a cell*, New York, NY: Viking, p. 16, **1974**.
- [18] – L. M. Harvey; S. J. Harvey; M. Hom; A. Perna; J. Salib, "The use of bloodhounds in determining the impact of genetics and the environment on the expression of human odortype", *Journal of Forensic Science*, vol. 51, nº 5, p1109– 1114, **2006**.
- [19] – P. G. Hepper, "The discrimination of human body odour by the dog", *Perception*, vol. 17, nº 4, p. 549 – 554, **1998**.
- [20] - Disponível em: www.vtv.gob.ve. Acedido a 16 de Fevereiro de 2016.
- [21] – L. Pauling; A. B. Robinson; R. Teranishi; P. Cary, "Quantitative analysis of urine vapour and breath by gas –liquid partition chromatography", *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 68, p. 2374 – 2376, **1971**.
- [22] – A. Manolis, "The diagnostic potential of breath analysis", *Clin Chem*, vol. 29, p. 5 – 15, **1983**.

- [23] – M. Shirasu; K. Touhara, “The scent of disease: volatile organic compounds of the human body related to disease and disorder”, *J. Biochem.*, vol. 150, nº3, p. 257-266, **2011**.
- [24] – W. Miekisch; J. K. Schubert; G. F.E. Noeldge-Schomburg, “Diagnostic potential of breath analysis—focus on volatile organic compounds”, *Clinica Chimica Acta*, nº 347, p. 25 - 39, **2004**.
- [25] - Z. M. Zhang; J. J. Cai; G. H. Raun; G. K. Li, “The study of fingerprint characteristics of the emanations from human arm skin using the original sampling system by SPME-GC-MS”, *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, nº 822, p. 244 – 252, **2005**.
- [26] - L. Costello; A. Amann; H. Al-Kateb; C. Flynn; W. Filipiak; T. Khalid; D. Osborne; N. M. Ratcliffe, “A review of volatiles from the healthy human body”, *J. Breath Res.*, vol. 8, **2014**.
- [27] – X. N. Zeng; J. J. Leyden; A. I. Spielman; G. Preti, 1996. “Analysis of characteristic human female axillary odors: Qualitative comparison to males”, *J. Chem. Ecol.*, nº 22, **1996**.
- [28] – S. Haze; Y. Gozu; S. Nakamura; K. Sawano; H. Ohta; K. Yamakazi, “2-Nonenal newly found in human body odor tends to increase with aging”, *J. Invest. Dermatol.*, nº 116, **2001**.
- [29] – A. Ostrovskaya; P. A. Landa; M. Sokolinsky; a. D. Rosalia; D. Maes, “The study and identification of volatile compounds from human skin”, *J. Cosmet. Sci.*, **2002**.
- [30] – G. A. Schoon; A. M. Curran; K. G. Furton, *Odours and biometrics*, Encyclopedia of biometrics. Secaucus, NJ: Springer, p. 1003-1008, **2009**.
- [31] – G. A. Schoon, “The effect of aging on crime scene objects on the results of scent identification line-ups using trained dogs”, *Forensic Sci Int*, vol. 147, p. 43 – 47, **2005**.
- [32] - M. Gallagher; C. J. Wysocki; J. J. Leyden; A.I. Spielman; X. Sun; G. Preti, “Analyses of volatile organic compounds from human skin”, *British Journal of Dermatology*, nº 159, p. 780 - 791, **2008**.
- [33] – P. Mochalski; J. King; M. Klieber; K. Unterkofler; H. Hinterhuber; M. Baumann; A. Amann, “Blood and breath levels of selected volatile organic compounds in healthy volunteers”, *Analyst*, nº 138, p. 2134 – 2145, **2013**.
- [34] – A. Amann; B. L. Costello; W. Miekisch; J. Schubert; B. Buszewski; J. Pleil; N. Ratcliffe; T. Risby, “The human volatilome: volatile organic compounds (VOCs) in exhaled breath, skin emanations, urine, feces and saliva”, *Journal of Breath Research*, nº 8, **2014**.

- [35] – D. A. Kidwell; J. C. Holland; S. Athanaselis, “Testing for drugs of abuse in saliva and sweat”, *J. Chromatogr. B.*, nº 713, p. 111 – 135, **1998**.
- [36] – E. Kaufman; I. B. Lamster, “The diagnostic applications of saliva—a review”, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.*, nº 13, p. 197 – 212, **2002**.
- [37] – S. Chiappin; G. Antonelli; R. Gatti; E. F. De Palo, “Saliva specimen: a new laboratory tool for diagnostic and basic investigation”, *Clin. Chim. Acta*, nº 383, p. 30 – 40, **2007**.
- [38] – T. Pfaffe; J. Cooper-White; P. Beyerlein; K. Kostner; C. Punyadeera, “Diagnostic potential of saliva: current state and future applications”, *Clin. Chem.*, nº 57, p. 675 – 87, **2011**.
- [39] – E. S. Deneris; R. A. Stein; J. F. Mead, “Acid-catalyzed formation of isoprene from a mevalonate-derived product using a rat liver cytosolic fraction”, *J. Biol. Chem.*, nº 260, p. 1382 – 1385, **1985**.
- [40] – T. H. Risby; L. Jiang; S. Stoll; D. Ingram; E. Spangler; J. Heim; R. Cutler; G. S. Roth; J. M. Rifkind, “Breath ethane as a marker of reactive oxygen species during manipulation of diet and oxygen tension in rats”, *J. Appl. Physiol.*, nº 86, p. 617 – 622, **1999**.
- [41] – T. H. Risby, “Volatile organic compounds as markers in normal and diseased states Disease markers in exhaled breath: basic mechanisms and clinical applications”, ed N Marczin and M Yacoub (Amsterdam: IOS Press), p. 113 – 122, **2002**.
- [42] – L. Dormont; J. M. Bessière; A. Cohuet, “Human Skin Volatiles: A Review”, *Journal of Chemical Ecology*, vol. 39, p. 569 – 578, **2013**.
- [43] – Disponível em: https://www.skcinco.com/catalog/product_info.php?products_id=707. Acedido a 16 de Março de 2016.
- [44] – P. A. Prada; A. M. Curran; K. G. Furton, “Comparison of extraction methods for the removal of volatile organic compounds (VOCs) present in sorbents used for human scent evidence collection”, *Anal. Methods*, vol. 2, p. 470 – 478, **2010**.
- [45] – L. Dormont; J. M. Bessière; D. McKey; A. Cohuet, “New methods for field collection of human skin volatiles and perspectives for their application in the chemical ecology of human/pathogen/ vector interactions”, *Journal of Experimental Biology*, nº 216, p. 2783 – 2788, **2013**.

[46] – Disponível em: <http://www.schambeck-sfd.com/en/hplc-gpc-products/gc-autosampler.php>.
Acedido a 16 de Março de 2016.

[47] – K. Dettmer; W. Engewald, *Chromatographia Supplement*, Vol 57, **2003**.

[48] - G. Ouyang; J. Pawliszyn, "Configurations and calibration methods for passive sampling techniques", *Journal of Chromatography A*, nº 1168, p. 226 – 235, **2007**.

[49] - T. Parkerton; K. Maruya; P. Landrum; W. Peijnenburg; P. Mayer, "Guidance on Passive Sampling Methods to Improve Management of Contaminated Sediments," SETAC Press, **2012**.

[50] – E. P. Felix; A. A. Cardoso, "Amônia (NH₃) atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise", *Quím. Nova*, vol. 27, p. 123 - 130, **2004**.

[51] - Disponível em: <http://sintrapel-limeira.org.br/index.php/category/economia/>. Acedido a 20 de Março de 2016.

[52] - M. Harper, "Sorbent trapping of volatile organic compounds from air," *Journal of Chromatography A*, vol. 885, nº 1-2, p. 129 – 151, **2000**.

[53] - Disponível em: http://www.pucrs.br/quimica/professores/arigony/cromatografia_FINAL/detectores_cg.htm.
Acedido a 5 Março de 2016.

[54] - T. G. Chasteen, "Coupling Gas Chromatography to Mass Spectrometry", disponível em http://www.shsu.edu/chm_tgc/primers/gcms.html. - Acedido a 5 de Maio 2016.

[55] - K. R. Jonscher, J. R. Yates, "The Whys and Wherefores of Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry," Disponível em <http://www.abrf.org/abrfnews/1996/september1996/sep96iontrap.html>, 1996 – Acedido a 5 de Março de 2016.

[56]- Disponível em <http://qopn.iqsc.usp.br/files/2008/05/cursoem-2.pdf>. - Acedido 9 de Março de 2016.

[57] – Disponível em: <http://qopn.iqsc.usp.br/files/2008/05/cursoem-2.pdf>. Acedido a 23 de Março de 2016.

[58] - A. J. Lubeck; D. L. Sutton, "Kovats Retention Indices of Selected Hydrocarbons," *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*, vol. 6, p. 328 - 332, **1983**.

[59] – S. Vasconcelos, "Análise de Componentes Principais (PCA)", **2011**.

[60] - Sigma-Aldrich, disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/air-monitoring/radiello/learning-center/what-is-radiello.html>. Acedido a 26 de Julho de 2016.

[61] - Disponível em: <http://www.presperse.com>. Acedido a 15 de Agosto de 2016.

[62] - Disponível em: <http://www.dir.cosmeticsandtoiletries.com/detail/tradeName>. Acedido a 15 de Agosto de 2016.

[63] –Disponível em: <http://www.pherobase.com/database/kovats> , Acedido em 18 de Agosto de 2016.

[64]-Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/isopropyl_palmitate#section=Decomposition , Acedido em 18 de Agosto de 2016.

[65] – Disponível em: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C57103&Mask=2000> , Acedido em 19 de Agosto de 2016.

[66] – Disponível em: <http://ec.europa.eu/health/opinions/en/phthalates-school-supplies/figtableboxes/table-2.htm>Relativamente. Acedido a 20 de Agosto de 2016.

[67] – Disponível em: <http://www.infoescola.com/quimica/acidos-carboxilicos/>. Acedido a 20 de Agosto de 2016.

[68] – E. Baltussen; P. Sanders; F. David; C. Cramers, "Sorptive sample preparation – a review", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, nº 373, p. 3 – 22, **2002**.

[69] – H. M. Santos, Tecnologias Biométricas: aplicação no Controlo de Acesso a Sistemas de Informação: Sumário pormenorizado da lição de síntese. 2013. Disponível em: <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/33627/1/ESSI-AulaSintese-Biometrias.pdf>. Acedido a 16 de Março de 2016.

[70] – Disponível em: https://en.wikipedia.org/wiki/Kovats_retention_index. Acedido a 23 de Março de 2016.

[71] – C.T. Peng; “Gas Chromatographic Identification of Aromatic Hydrocarbons” Department of Pharmaceutical Chemistry, School of Pharmacy, University of California, San Francisco, California, 94143-0446 (s.d.)

Anexos

Anexo A

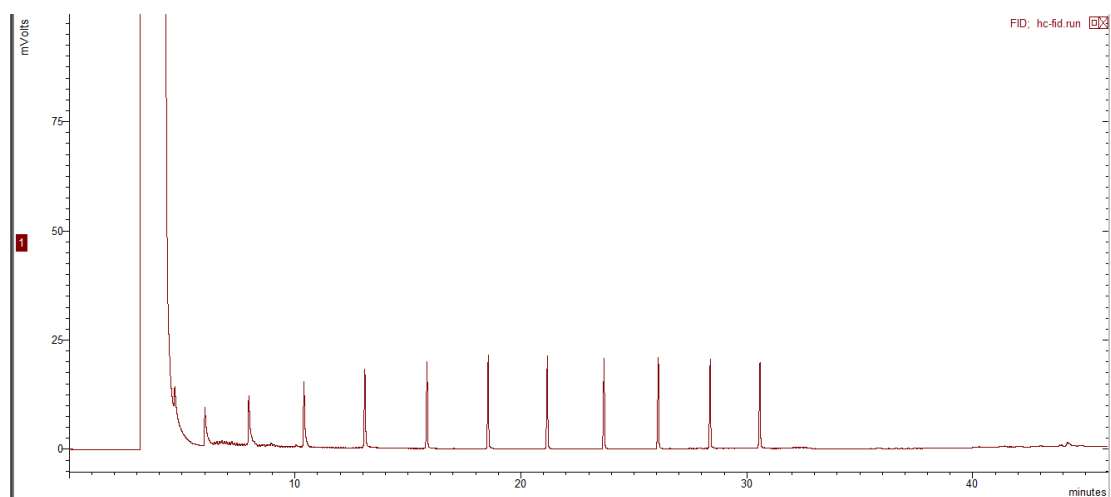


Figura 29 - Cromatograma dos hidrocarbonetos padrão C9-C20, utilizados para Radiello™ - FID.

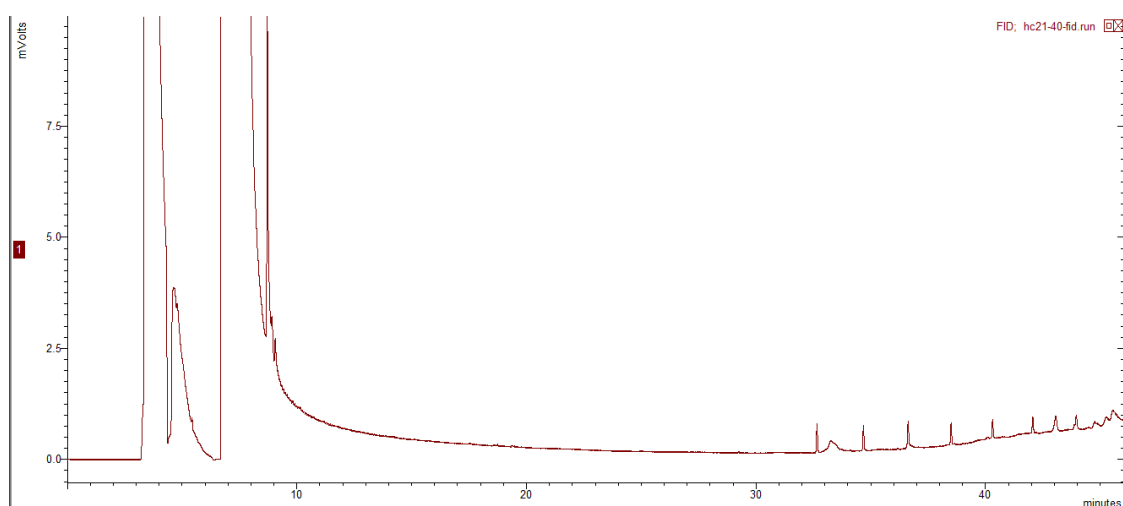


Figura 30 - Cromatograma dos hidrocarbonetos C21-C28, utilizados para Radiello™ - FID

Tabela 9 - índice de Kovats para os hidrocarbonetos padrão de C9 a C28, utilizados para Radiello™ - FID

Hidrocarbonetos (nº de Carbonos)	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
9	4,68	900
10	6,02	1000
11	7,96	1100
12	10,40	1200
13	13,09	1300
14	15,85	1400
15	18,55	1500
16	21,17	1600
17	23,68	1700
18	26,08	1800
19	28,38	1900
20	30,58	2000
21	32,65	2100
22	34,68	2200
23	36,62	2300
24	38,50	2400
25	40,30	2500
26	42,05	2600
27	43,95	2700
28	45,54	2800

Tabela 10 - Índices de Kovats dos picos do voluntário A, Radiello™ - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,10	1147
2	9,64	1169
3	10,17	1190
4	10,45	1202
5	14,22	1341
6	14,95	1367
7	15,85	1400
8	16,72	1432
9	17,71	1469
10	18,26	1489
11	18,40	1494
12	18,55	1500
13	19,11	1521
14	19,27	1527

15	19,46	1535
16	19,57	1539
17	19,73	1545
18	19,81	1548
19	19,91	1552
20	20,01	1556
21	20,07	1558
22	20,18	1562
23	20,29	1566
24	20,43	1572
25	20,53	1575
26	20,73	1583
27	20,88	1589
28	20,95	1591
29	21,15	1599
30	21,22	1602
31	21,35	1607
32	21,44	1611
33	21,55	1615
34	21,67	1620
35	21,83	1626
36	21,90	1629
37	22,03	1634
38	22,15	1639
39	22,23	1642
40	22,33	1646
41	22,46	1651
42	22,55	1655
43	22,73	1662
44	22,85	1667
45	23,04	1675
46	23,13	1678
47	23,27	1684
48	23,41	1689
49	23,66	1699
50	23,78	1597
51	23,84	1603
52	23,93	1607
53	24,10	1611
54	24,36	1616
55	24,55	1623

56	24,72	1626
57	24,89	1631
58	24,97	1636
59	25,09	1640
60	25,17	1644
61	25,28	1649
62	25,53	1653
63	25,77	1660
64	26,05	1665
65	26,32	1810
66	26,88	1835
67	27,19	1848
68	27,43	1858
69	28,02	1884
70	28,25	1894
71	29,84	1966
72	31,04	2022
73	31,37	2038
74	31,62	2050
75	31,72	2055
76	31,84	2061
77	32,07	2072
78	32,48	2091
79	32,99	2117
80	33,34	2134
81	33,53	2143
82	33,77	2155
83	34,13	2173
84	35,05	2219
85	35,15	2224
86	35,29	2231
87	35,60	2247
88	35,71	2253
89	35,80	2257
90	36,21	2279
91	36,46	2291
92	36,57	2297
93	37,18	2330
94	37,32	2337
95	37,48	2345
96	37,62	2353

97	38,02	2374
98	38,14	2381
99	38,32	2390
100	38,84	2419
101	39,17	2437
102	39,31	2445
103	40,06	2486
104	40,16	2492
105	40,36	2503
106	40,65	2520
107	41,27	2555
108	41,35	2560
109	41,48	2567
110	41,78	2584
111	42,22	2609
112	42,65	2631
113	43,08	2654
114	43,83	2694
115	44,68	2746
116	45,40	2791

Tabela 11 - Índices de Kovats dos picos do voluntário B, Radiello™ – FID.

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,62	1127
2	8,74	1132
3	8,88	1138
4	8,95	1140
5	9,09	1146
6	9,20	1151
7	9,46	1161
8	10,16	1190
9	10,31	1196
10	10,44	1201
11	10,66	1209
12	10,95	1221
13	11,09	1225
14	11,17	1229
15	12,20	1267
16	12,34	1272
17	12,70	1285
18	12,89	1292

19	13,00	1297
20	13,11	1301
21	14,22	1341
22	14,30	1344
23	14,94	1367
24	15,76	1397
25	15,84	1400
26	15,92	1403
27	16,71	1432
28	17,05	1444
29	17,19	1450
30	17,52	1462
31	17,71	1469
32	18,26	1489
33	18,60	1502
34	18,87	1512
35	19,10	1521
36	19,49	1536
37	19,60	1540
38	19,70	1544
39	19,81	1548
40	20,07	1558
41	20,29	1566
42	20,43	1572
43	20,87	1589
44	20,96	1592
45	21,15	1599
46	21,31	1605
47	21,66	1619
48	21,73	1622
49	22,02	1634
50	22,22	1642
51	22,67	1659
52	22,84	1666
53	23,26	1683
54	23,68	1700
55	24,11	1718
56	24,35	1728
57	24,54	1736
58	24,72	1743
59	24,89	1750

60	25,08	1758
61	25,27	1766
62	25,53	1777
63	26,01	1797
64	26,88	1834
65	27,05	1842
66	27,18	1848
67	27,43	1858
68	27,54	1863
69	27,72	1871
70	27,91	1879
71	28,07	1887
72	28,22	1893
73	28,35	1898
74	28,61	1910
75	29,09	1932
76	29,29	1941
77	29,41	1947
78	29,70	1960
79	29,83	1966
80	30,36	1990
81	30,53	1998
82	31,09	2025
83	31,28	2033
84	31,36	2038
85	31,51	2045
86	31,60	2049
87	31,72	2055
88	31,83	2060
89	31,94	2065
90	32,08	2072
91	32,48	2091
92	32,70	2102
93	32,80	2107
94	33,00	2117
95	33,14	2124
96	33,26	2130
97	33,34	2134
98	33,53	2143
99	33,65	2149
100	33,77	2155

101	34,03	2168
102	34,13	2173
103	34,34	2183
104	34,56	2194
105	35,06	2219
106	35,15	2224
107	35,50	2242
108	35,58	2246
109	35,79	2257
110	36,22	2279
111	36,56	2296
112	36,85	2312
113	37,17	2329
114	37,30	2336
115	37,47	2345
116	38,01	2374
117	38,10	2379
118	38,20	2384
119	38,71	2411
120	39,17	2437
121	39,33	2446
122	39,55	2458
123	39,77	2470
124	40,04	2485
125	40,68	2522
126	40,81	2529
127	41,10	2545
128	41,26	2554
129	41,36	2560
130	41,47	2566
131	41,60	2574
132	41,78	2584
133	41,88	2590
134	42,03	2599
135	42,25	2610
136	42,63	2630
137	42,74	2636
138	43,12	2656
139	43,68	2686
140	43,83	2694
141	44,23	2717

142	44,34	2724
143	44,48	2733
144	44,68	2746
145	45,39	2790
146	45,52	2799
147	45,69	

Tabela 12 - Índices de Kovats dos picos do voluntário C, Radiello™ - FID.

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,71	1131
2	8,92	1139
3	9,07	1145
4	9,17	1149
5	9,64	1169
6	10,15	1190
7	10,43	1201
8	10,75	1213
9	11,13	1227
10	11,69	1248
11	12,21	1267
12	12,55	1280
13	12,59	1281
14	13,08	1299
15	13,14	1302
16	13,20	1304
17	13,37	1310
18	13,53	1316
19	13,60	1319
20	13,71	1322
21	14,03	1334
22	14,29	1343
23	14,44	1349
24	14,51	1351
25	14,56	1353
26	14,65	1356
27	14,78	1361
28	14,89	1365
29	15,00	1369
30	15,16	1375
31	15,27	1379
32	15,39	1383

33	15,49	1387
34	15,78	1397
35	15,83	1399
36	15,88	1401
37	16,17	1412
38	17,71	1469
39	17,97	1478
40	18,26	1489
41	18,61	1502
42	19,15	1523
43	19,81	1548
44	20,08	1558
45	20,30	1566
46	20,97	1592
47	21,15	1599
48	21,23	1602
49	22,00	1633
50	22,23	1642
51	22,28	1644
52	23,67	1700
53	24,12	1718
54	24,62	1739
55	25,27	1766
56	26,06	1799
57	26,88	1835
58	27,19	1848
59	27,42	1858
60	28,07	1887
61	28,23	1893
62	28,61	1910
63	28,79	1918
64	29,06	1931
65	29,13	1934
66	29,84	1966
67	30,23	1984
68	30,37	1990
69	30,50	1996
70	30,58	2000
71	31,03	2021
72	31,24	2032
73	31,27	2033

74	31,38	2038
75	31,51	2045
76	31,61	2050
77	31,74	2056
78	31,84	2061
79	31,97	2067
80	32,09	2073
81	32,26	2081
82	32,34	2085
83	32,49	2092
84	32,61	2098
85	32,73	2103
86	32,80	2107
87	33,00	2117
88	33,10	2122
89	33,21	2127
90	33,35	2134
91	33,54	2143
92	33,78	2155
93	33,82	2157
94	33,97	2165
95	34,13	2173
96	34,27	2180
97	34,35	2184
98	34,46	2189
99	34,57	2195
100	34,76	2204
101	34,82	2207
102	34,92	2212
103	35,08	2220
104	35,16	2224
105	35,30	2232
106	35,65	2250
107	36,23	2279
108	36,56	2297
109	36,65	2301
110	37,17	2329
111	37,32	2337
112	37,48	2346
113	38,03	2375
114	38,11	2379

115	38,21	2385
116	38,52	2401
117	38,72	2412
118	39,18	2438
119	39,33	2446
120	39,41	2451
121	40,32	2500
122	41,35	2560
123	41,46	2566
124	41,61	2574
125	41,79	2585
126	41,87	2589
127	42,06	2600
128	43,13	2657
129	43,21	2661
130	43,84	2694
131	43,95	2700
132	44,35	2725
133	45,52	2799

Tabela 13 - Índices de Kovats dos picos do voluntário D, Radiello™ - FID.

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,68	1129
2	9,04	1144
3	9,63	1168
4	10,42	1201
5	12,34	1272
6	14,22	1341
7	15,86	1400
8	17,71	1469
9	18,26	1489
10	19,81	1548
11	20,30	1566
12	20,41	1571
13	20,88	1589
14	21,17	1600
15	21,67	1620
16	21,79	1625
17	22,03	1634
18	22,23	1642
19	23,68	1700

20	24,55	1736
21	25,54	1777
22	27,43	1859
23	29,01	1929
24	29,41	1947
25	29,84	1966
26	30,05	1976
27	30,14	1980
28	30,28	1986
29	30,36	1990
30	30,52	1997
31	31,37	2038
32	31,84	2060
33	32,08	2072
34	32,48	2092
35	33,21	2127
36	33,27	2130
37	33,34	2134
38	33,53	2143
39	34,35	2183
40	35,15	2224
41	35,50	2242
42	35,61	2248
43	36,22	2279
44	36,31	2284
45	36,56	2296
46	36,84	2312
47	37,17	2329
48	37,31	2336
49	38,12	2380
50	43,09	2654
51	43,84	2694
52	44,69	2746

Tabela 14 - Índices de Kovats dos picos do voluntário E, Radiello™ - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,73	1131
2	8,93	1140
3	9,08	1146
4	9,53	1164
5	10,15	1191

6	10,44	1201
7	12,35	1272
8	12,77	1288
9	12,96	1295
10	14,23	1341
11	14,33	1345
12	15,86	1401
13	17,71	1469
14	18,27	1489
15	19,22	1526
16	19,82	1548
17	20,09	1559
18	20,30	1566
19	20,88	1589
20	21,22	1602
21	21,32	1606
22	21,49	1613
23	21,67	1620
24	22,04	1635
25	22,23	1642
26	22,77	1664
27	23,28	1684
28	23,47	1692
29	23,68	1700
30	24,36	1728
31	24,55	1736
32	25,09	1759
33	25,28	1766
34	25,55	1778
35	26,12	1802
36	26,88	1834
37	27,19	1848
38	27,39	1857
39	27,72	1871
40	27,86	1877
41	28,03	1885
42	28,19	1892
43	28,37	1899
44	28,63	1911
45	28,71	1915
46	28,79	1918

47	28,86	1922
48	29,02	1929
49	29,42	1947
50	29,79	1964
51	29,85	1967
52	30,06	1976
53	30,15	1980
54	30,29	1987
55	30,52	1997
56	30,57	1999
57	30,63	2002
58	30,76	2009
59	30,90	2015
60	31,00	2020
61	31,19	2029
62	31,28	2033
63	31,38	2039
64	31,61	2050
65	31,74	2056
66	31,85	2061
67	32,12	2074
68	32,50	2092
69	32,70	2102
70	32,88	2111
71	33,05	2120
72	33,26	2130
73	33,35	2134
74	33,54	2143
75	33,77	2155
76	33,93	2163
77	34,04	2168
78	34,16	2174
79	34,35	2184
80	34,56	2194
81	34,69	2201
82	34,83	2207
83	34,93	2213
84	35,06	2219
85	35,15	2224
86	35,32	2233
87	35,52	2243

88	35,59	2247
89	35,71	2253
90	35,80	2258
91	35,98	2267
92	36,08	2272
93	36,22	2279
94	36,31	2284
95	36,58	2298
96	36,85	2312
97	36,94	2317
98	37,18	2330
99	37,32	2337
100	37,48	2345
101	37,62	2353
102	38,02	2374
103	38,11	2379
104	38,20	2384
105	38,32	2390
106	38,53	2402
107	38,72	2412
108	38,84	2419
109	39,17	2437
110	39,32	2445
111	39,55	2458
112	39,67	2464
113	39,78	2471
114	40,49	2510
115	41,35	2559
116	41,45	2565
117	41,79	2585
118	43,13	2656
119	43,28	2664
120	45,70	-

Tabela 15 - Índices de Kovats dos picos do voluntário F, Radiello™ - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,10	1147
2	9,64	1169
3	10,45	1202
4	12,36	1273
5	12,94	1294

6	14,23	1341
7	14,96	1368
8	15,86	1400
9	17,71	1469
10	18,27	1489
11	19,81	1548
12	20,08	1558
13	20,31	1567
14	22,03	1634
15	23,69	1700
16	25,29	1767
17	27,44	1859
18	27,73	1871
19	28,08	1887
20	29,84	1966
21	31,37	2038
22	31,84	2060
23	32,08	2072
24	32,49	2092
25	33,35	2134
26	33,53	2143
27	34,14	2173
28	35,51	2242
29	35,60	2247
30	36,56	2296
31	37,17	2329
32	41,50	2568
33	42,02	2598
34	42,25	2610
35	42,75	2636
36	43,11	2656
37	43,84	2694

Tabela 16 - Índices de Kovats dos picos do voluntário G, Radiello™ - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,70	1130
2	9,05	1145
3	9,63	1168
4	10,14	1189
5	10,43	1201
6	12,35	1272

7	12,77	1288
8	14,23	1341
9	14,96	1368
10	15,86	1400
11	17,71	1469
12	18,61	1502
13	19,81	1548
14	20,08	1558
15	20,30	1567
16	21,16	1600
17	22,03	1634
18	22,23	1642
19	23,47	1691
20	23,67	1700
21	25,29	1767
22	26,06	1799
23	26,89	1835
24	27,44	1859
25	28,08	1887
26	28,24	1894
27	28,61	1910
28	28,83	1920
29	29,02	1929
30	29,08	1932
31	29,31	1942
32	29,73	1961
33	29,84	1966
34	30,20	1983
35	30,38	1991
36	30,44	1993
37	30,56	1999
38	30,77	2009
39	30,98	2019
40	31,19	2029
41	31,28	2034
42	31,37	2038
43	31,62	2050
44	31,73	2055
45	31,84	2061
46	31,96	2067
47	32,08	2072

48	32,30	2083
49	32,49	2092
50	32,68	2101
51	33,00	2117
52	33,12	2123
53	33,27	2130
54	33,35	2134
55	33,54	2143
56	33,66	2150
57	33,80	2156
58	33,92	2162
59	34,05	2169
60	34,14	2173
61	34,28	2180
62	34,34	2183
63	34,57	2194
64	34,70	2201
65	34,79	2205
66	34,94	2213
67	35,07	2220
68	35,16	2224
69	35,32	2233
70	35,40	2237
71	35,51	2243
72	35,61	2248
73	35,73	2254
74	35,81	2258
75	35,86	2261
76	35,95	2265
77	36,16	2276
78	36,21	2279
79	36,31	2284
80	36,49	2293
81	36,56	2297
82	36,64	2301
83	36,84	2312
84	36,94	2317
85	37,17	2329
86	37,31	2336
87	37,49	2346
88	37,63	2353

89	37,74	2359
90	37,80	2363
91	37,85	2365
92	37,93	2370
93	38,02	2374
94	38,11	2379
95	38,22	2385
96	38,35	2392
97	38,52	2401
98	38,60	2405
99	38,71	2412
100	38,95	2425
101	39,07	2431
102	39,32	2446
103	39,41	2450
104	39,57	2459
105	39,62	2462
106	39,78	2471
107	39,87	2476
108	40,05	2486
109	40,14	2491
110	40,32	2501
111	40,40	2505
112	40,52	2512
113	40,70	2523
114	40,81	2529
115	40,91	2534
116	41,02	2541
117	41,27	2555
118	41,36	2560
119	41,46	2566
120	41,60	2574
121	41,68	2578
122	41,80	2585
123	41,88	2590
124	42,07	2601
125	42,24	2610
126	42,40	2618
127	42,65	2631
128	42,75	2637
129	43,13	2656

130	43,26	2663
131	43,84	2694
132	43,96	2700
133	44,15	2712
134	44,36	2725
135	44,69	2746

Tabela 17 - Índices de Kovats dos picos do voluntário H, Radiello™ - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,73	1132
2	8,94	1140
3	9,08	1146
4	10,16	1190
5	10,44	1201
6	14,23	1341
7	14,96	1368
8	15,87	1401
9	17,72	1469
10	20,08	1558
11	20,30	1567
12	25,28	1766
13	27,44	1859
14	28,24	1894
15	29,01	1929
16	29,84	1966
17	31,37	2038
18	31,61	2049
19	31,84	2060
20	32,08	2072
21	32,48	2092
22	32,66	2100
23	33,35	2134
24	33,53	2143
25	35,51	2242
26	36,56	2296
27	41,49	2570
28	43,09	2655
29	43,85	2694
30	45,70	-

Tabela 18 – Índices de Kovats dos picos do voluntário I, Radiello™ - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,60	1126
2	8,72	1131
3	8,92	1139
4	9,07	1145
5	9,16	1149
6	9,59	1167
7	10,14	1189
8	10,43	1201
9	10,65	1209
10	12,34	1272
11	12,75	1287
12	13,71	1322
13	13,85	1328
14	15,86	1400
15	17,89	1475
16	18,15	1485
17	18,26	1489
18	19,10	1521
19	19,23	1526
20	19,81	1548
21	20,08	1558
22	20,86	1588
23	21,16	1599
24	21,36	1608
25	22,23	1642
26	22,95	1671
27	23,67	1700
28	23,78	1704
29	24,89	1750
30	25,09	1758
31	25,28	1766
32	27,43	1858
33	28,03	1884
34	29,84	1966
35	31,37	2038
36	32,08	2072
37	32,49	2092
38	32,69	2102
39	34,14	2173

40	35,16	2224
41	35,51	2242
42	35,60	2247
43	36,56	2296
44	36,84	2312
45	38,12	2379
46	38,21	2384
47	39,78	2471
48	41,66	2578
49	41,79	2585
50	44,21	2716
51	44,47	2732
52	44,84	2756
53	45,77	-

Tabela 19 - Índices de Kovats dos picos do voluntário J, Radiello™ - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,75	1132
2	8,96	1141
3	9,10	1147
4	10,16	1190
5	10,44	1201
6	12,77	1288
7	15,86	1400
8	18,55	1500
9	19,10	1521
10	19,81	1548
11	20,07	1558
12	20,30	1567
13	24,89	1750
14	27,39	1857
15	28,28	1896
16	28,35	1899
17	29,84	1966
18	30,56	1999
19	31,38	2038
20	32,08	2072
21	32,29	2082
22	32,49	2092
23	32,69	2102
24	33,00	2117

25	33,23	2128
26	33,43	2138
27	33,51	2142
28	33,66	2150
29	33,77	2155
30	33,95	2164
31	34,05	2169
32	34,14	2173
33	34,56	2194
34	34,91	2212
35	34,93	2213
36	35,16	2225
37	35,51	2242
38	35,62	2248
39	35,73	2254
40	35,95	2265
41	36,08	2272
42	36,20	2278
43	36,24	2280
44	36,49	2293
45	36,56	2296
46	36,64	2301
47	36,85	2312
48	36,94	2317
49	37,15	2328
50	37,31	2336
51	37,49	2346
52	37,63	2353
53	37,80	2362
54	37,92	2369
55	38,02	2374
56	38,11	2379
57	38,21	2385
58	38,36	2392
59	38,51	2400
60	38,72	2412
61	38,78	2416
62	38,93	2424
63	39,33	2446
64	39,78	2471
65	40,35	2502

66	40,72	2524
67	41,15	2548
68	41,26	2554
69	41,35	2560
70	41,51	2569
71	41,80	2585
72	41,87	2589
73	41,93	2593
74	42,05	2600
75	42,53	2625
76	43,13	2656
77	43,31	2666
78	43,38	2670
79	43,51	2677
80	43,84	2694
81	44,38	2727
82	44,59	2740
83	45,41	2792

Tabela 20 - Índices de Kovats dos picos do voluntário K, Radiello™ - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,74	1132
2	8,95	1140
3	9,09	1146
4	9,18	1150
5	9,64	1169
6	10,16	1190
7	10,44	1201
8	14,22	1341
9	15,86	1400
10	16,72	1432
11	17,44	1459
12	17,71	1469
13	18,26	1489
14	18,61	1502
15	24,90	1751
16	27,44	1859
17	28,23	1894
18	29,84	1966
19	30,59	2001
20	31,37	2038

21	32,08	2072
22	32,49	2092
23	33,28	2131
24	33,34	2134
25	33,53	2143
26	34,14	2173
27	35,16	2224
28	35,51	2242
29	35,58	2246
30	36,64	2301
31	36,85	2312
32	38,11	2379
33	38,21	2385
34	40,05	2486
35	40,81	2529
36	41,45	2565
37	41,79	2585
38	42,25	2610
39	42,52	2624
40	43,08	2654
41	43,70	2687
42	43,84	2694
43	44,69	2746
44	45,40	2791

Tabela 21 - Índices de Kovats dos picos do voluntário L, Radiello™ - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,71	1131
2	8,92	1139
3	9,06	1145
4	9,18	1150
5	9,53	1164
6	10,14	1189
7	10,44	1201
8	14,23	1341
9	14,32	1345
10	14,95	1367
11	15,86	1400
12	17,72	1469
13	19,81	1548
14	20,08	1558

15	20,30	1567
16	21,23	1602
17	21,67	1620
18	21,75	1623
19	22,03	1634
20	22,40	1649
21	25,29	1767
22	26,61	1823
23	27,44	1859
24	27,75	1872
25	28,09	1887
26	29,02	1929
27	29,85	1967
28	31,37	2038
29	31,84	2061
30	32,09	2073
31	32,49	2092
32	33,35	2134
33	33,54	2143
34	34,35	2183
35	35,16	2224
36	35,51	2242
37	36,25	2281
38	36,56	2296
39	36,85	2312
40	36,95	2317
41	37,15	2328
42	37,50	2346
43	38,93	2424
44	39,86	2475
45	40,54	2513
46	41,51	2569
47	41,79	2585
48	42,07	2601
49	42,20	2607
50	42,71	2634
51	43,06	2653
52	43,50	2676
53	43,64	2683
54	43,85	2694
55	44,50	2734

56	45,43	2793
57	45,71	-

Tabela 22 - Índices de Kovats dos picos do voluntário M, Radiello™ - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,74	1132
2	8,94	1140
3	9,09	1146
4	9,59	1167
5	10,16	1190
6	10,44	1201
7	14,28	1343
8	17,71	1469
9	19,81	1548
10	20,08	1558
11	20,30	1567
12	22,03	1634
13	27,43	1858
14	27,72	1871
15	28,09	1887
16	29,85	1967
17	31,37	2038
18	32,08	2072
19	32,48	2091
20	33,35	2134
21	33,53	2143
22	34,14	2173
23	35,16	2224
24	35,51	2243
25	35,60	2247
26	36,25	2281
27	36,31	2284
28	36,56	2296
29	36,65	2301
30	36,85	2312
31	37,17	2329
32	37,31	2336
33	38,12	2380
34	38,21	2385
35	38,71	2412
36	43,09	2654

37	43,85	2694
38	44,70	2747
39	45,00	2766
40	45,40	2791

Tabela 23 - Índices de Kovats dos picos do voluntário N, Radiello™ - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,70	1130
2	8,91	1139
3	9,05	1145
4	9,17	1150
5	9,59	1167
6	10,13	1189
7	10,42	1201
8	12,45	1276
9	12,78	1288
10	13,00	1297
11	14,22	1341
12	14,43	1349
13	16,72	1432
14	17,18	1449
15	17,71	1469
16	19,81	1548
17	20,08	1558
18	20,31	1567
19	22,07	1636
20	23,27	1684
21	25,28	1767
22	27,43	1859
23	28,06	1886
24	28,25	1894
25	29,42	1947
26	29,85	1967
27	31,38	2038
28	31,73	2055
29	32,08	2072
30	32,49	2092
31	33,00	2117
32	33,27	2130
33	33,34	2134
34	33,53	2143

35	33,81	2157
36	35,16	2224
37	35,51	2242
38	35,62	2248
39	36,56	2297
40	36,64	2301
41	36,88	2314
42	37,17	2329
43	37,31	2336
44	38,06	2377
45	41,46	2566
46	41,78	2584
47	43,13	2656
48	43,25	2663
49	43,86	2695
50	45,54	2800

Anexo B

Tabela 24 - Áreas relativas dos 29 picos selecionados – Radiello™.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Tempo de retenção (min)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)
8,90	0,42	0,00	0,11	2,33	0,00	0,00	5,89	8,44	4,29	16,04	4,49	0,00	16,80	18,72
9,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,16	0,00	0,00	1,63	0,00	0,00	0,00	0,00	22,05
11,23	0,00	0,00	0,00	2,07	0,00	0,00	0,00	0,00	2,83	0,00	4,61	0,00	0,00	0,00
11,80	0,00	7,11	0,00	2,07	5,68	0,00	4,47	11,53	3,73	0,00	7,16	0,00	13,74	0,00
15,04	5,25	10,74	0,13	5,74	3,75	9,57	14,08	2,97	13,47	10,34	11,55	5,23	8,54	1,59
15,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20,16	1,36	24,94	0,10	2,87	1,12	10,52	8,59	9,85	1,52	0,00	14,24	4,49	0,00	0,00
20,55	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
22,05	0,00	13,20	1,99	1,87	2,06	6,37	1,76	1,26	17,29	2,99	1,08	2,11	1,64	1,25
22,20	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,50	0,00	0,00	2,63	0,00	0,00	38,12
22,30	0,00	0,00	76,92	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
22,50	0,00	0,00	2,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
23,65	0,00	4,26	0,00	0,00	3,65	5,58	2,07	2,55	21,23	1,28	0,00	1,88	2,52	0,35
24,54	0,06	0,00	0,00	7,16	10,14	8,23	7,48	19,80	14,72	34,09	0,00	0,00	7,09	0,00
27,06	0,00	0,00	0,00	4,32	5,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
30,54	0,00	0,00	0,07	3,39	0,32	14,25	14,63	2,86	0,00	0,00	16,37	0,00	3,11	1,86
30,90	0,76	0,00	0,08	2,86	0,03	1,16	0,00	0,00	0,47	0,00	12,51	0,44	0,00	1,29
32,40	1,91	0,00	0,02	6,09	3,46	3,26	2,61	4,54	0,81	0,00	1,84	17,70	0,00	0,00
33,00	0,00	0,00	0,00	1,47	2,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
35,80	3,50	14,28	0,97	14,43	20,75	17,22	18,05	22,97	0,84	0,00	8,66	42,54	7,26	4,26
36,20	1,45	5,67	0,41	3,77	5,14	7,55	9,89	5,92	0,00	0,00	2,43	8,70	3,00	1,07
36,80	1,09	0,00	0,08	9,45	2,38	0,00	0,00	0,00	3,08	27,12	4,43	8,70	6,76	8,18
37,10	1,09	2,01	0,15	3,39	3,98	5,30	5,15	3,99	0,00	0,00	2,42	6,16	2,00	1,24
38,80	44,37	17,78	0,14	13,35	22,44	0,84	5,32	0,49	0,00	0,00	0,00	2,04	0,00	0,00
39,30	9,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
40,01	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	1,32	2,11	2,32	2,11	0,00	3,70	0,00
40,70	14,17	0,00	0,00	6,52	3,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
40,80	14,76	0,00	0,00	6,86	3,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
41,10	0,00	0,00	16,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,97	5,82	3,47	0,00	23,85	0,00

Anexo C

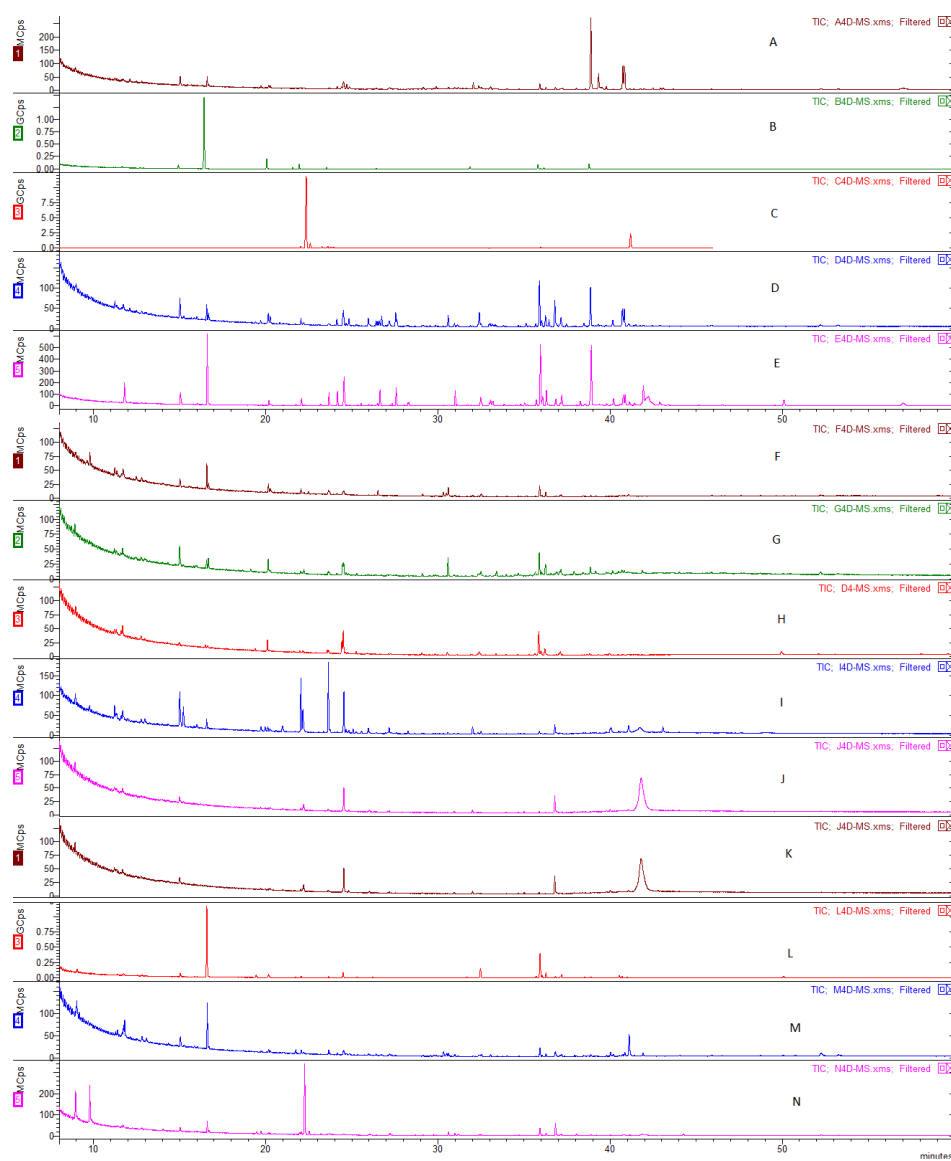


Figura 31 - Cromatogramas de massa dos 17 voluntários (A a N) para Radiello™ – os cromatogramas estão todos à mesma escala.

Anexo D

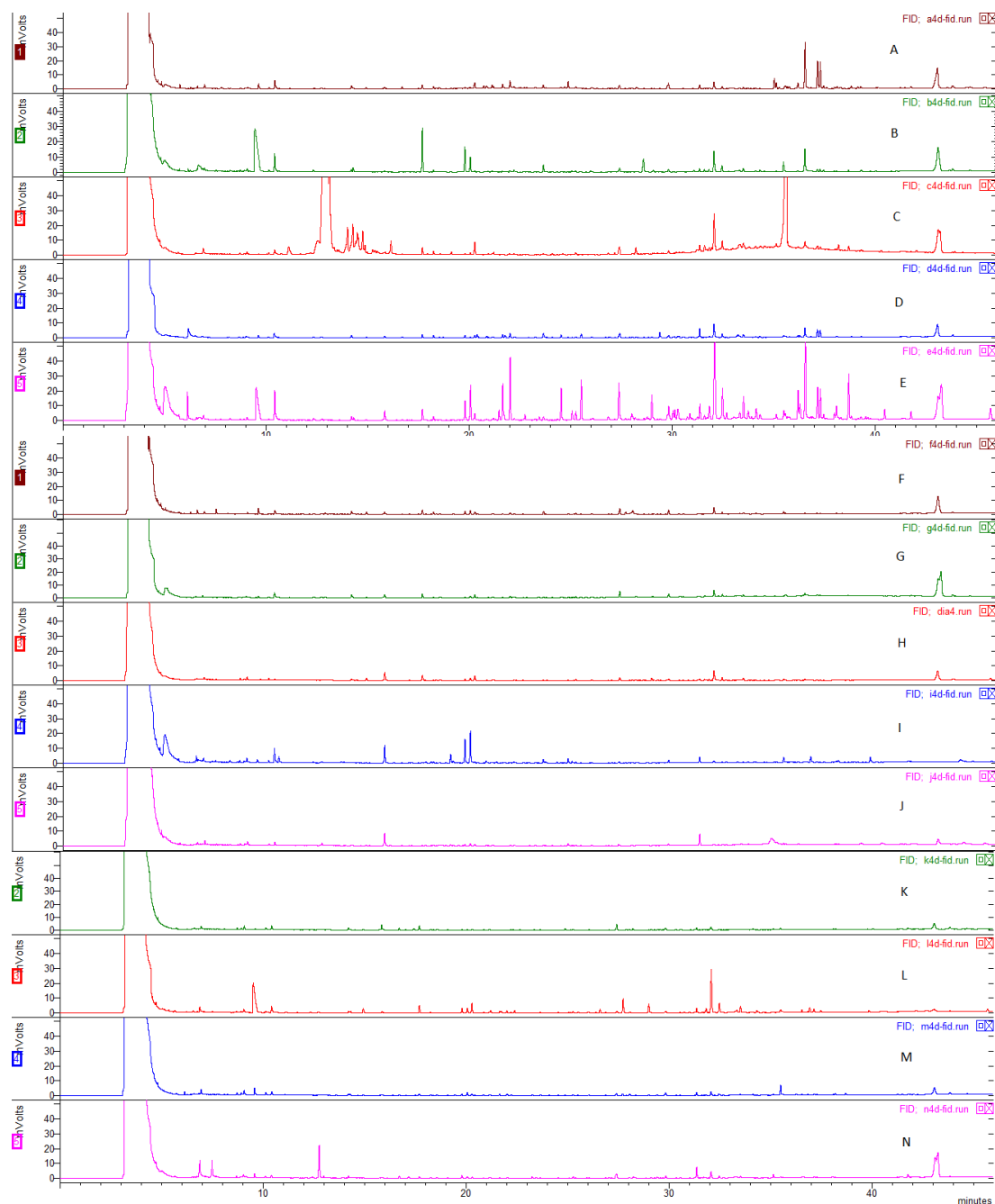


Figura 32 - Cromatogramas de FID dos 14 voluntários (de A a N) – os cromatogramas estão todos à mesma escala.

Anexo E

Tabela 25 - Resultados obtidos por PCA 1 e 2 (coordenadas de distribuição dos picos) para Radiello™.

Nº do pico	PCA 1	PCA 2	Nº do Pico	PCA 1	PCA 2	Nº do Pico	PCA 1	PCA 2
1	0,017	-1,536	11	1,135	0,228	21	-0,597	0,042
2	0,585	-0,364	12	0,873	0,230	22	-0,060	-0,420
3	0,663	0,074	13	0,152	-0,655	23	-0,104	0,135
4	-0,330	-0,629	14	-1,166	-1,419	24	-1,285	3,726
5	-1,217	-1,006	15	0,525	0,653	25	0,810	0,626
6	0,822	-0,039	16	-0,751	-1,024	26	0,729	-0,149
7	-1,197	-0,386	17	0,423	-0,097	27	0,396	1,286
8	0,868	0,230	18	-0,214	0,462	28	0,384	1,319
9	-0,055	-0,409	19	0,742	0,385	29	0,599	-1,122
10	0,872	-0,360	20	-3,617	0,219			

Anexo F

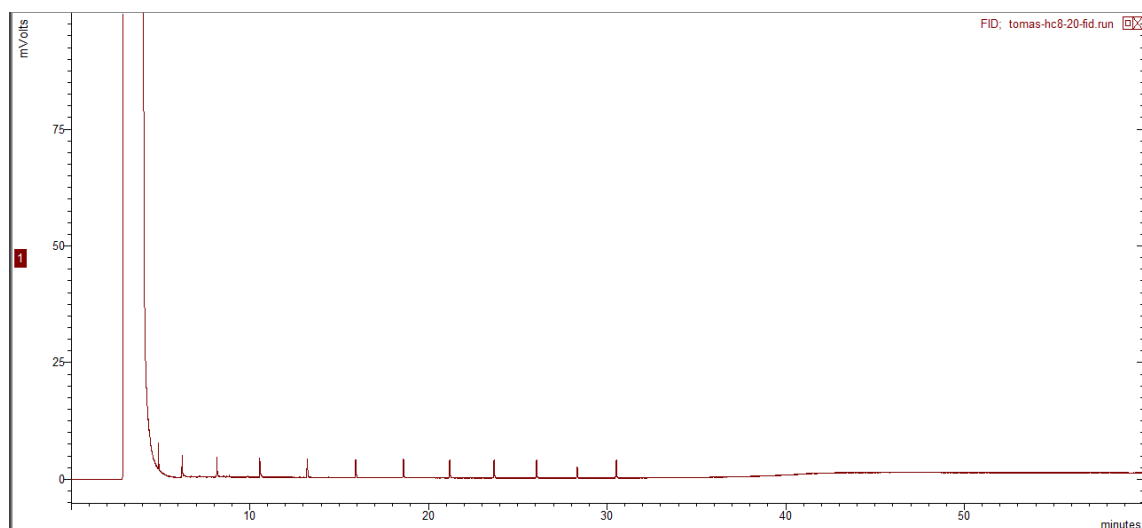


Figura 33 - Cromatograma de hidrocarbonetos padrão c9-c20, para algodão - FID

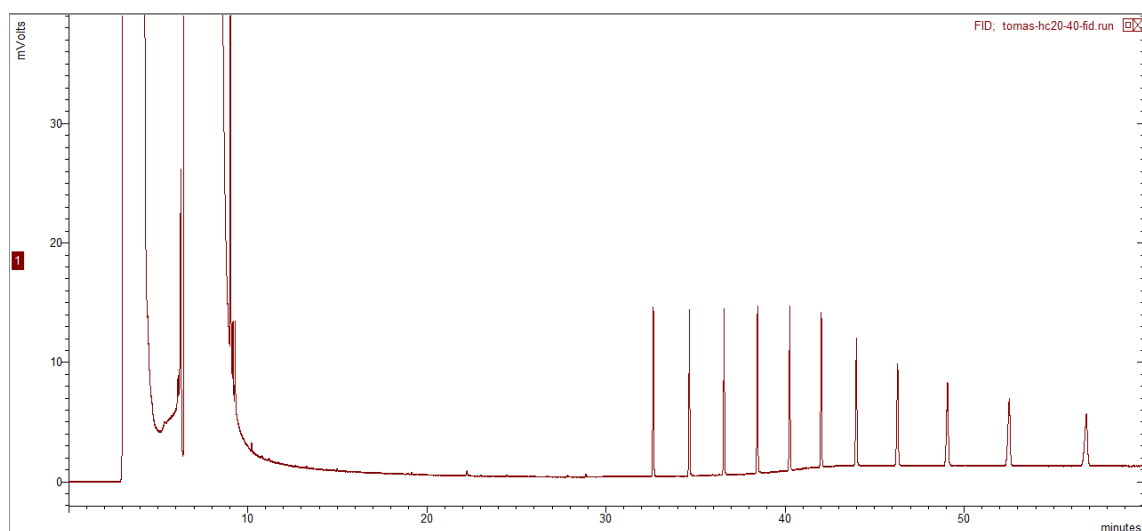


Figura 34 - Cromatograma de hidrocarbonetes padrão c21- c31, para algodão -FID

Tabela 26 - Índices de Kovats para os hidrocarbonetos padrão de C9 a C31, para algodão – FID

Hidrocarbonetos (nº de Carbonos)	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
9	4,89	900
10	6,214	1000
11	8,149	1100
12	10,562	1200
13	13,218	1300
14	15,934	1400
15	18,609	1500
16	21,196	1600
17	23,679	1700
18	26,059	1800
19	28,334	1900
20	30,523	2000
21	32,652	2100
22	34,666	2200
23	36,604	2300
24	38,471	2400
25	40,27	2500
26	42,031	2600
27	43,99	2700
28	46,293	2800
29	49,08	2900
30	52,522	3000
31	56,827	3100

Tabela 27 - Índices de Kovats dos picos do voluntário A1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,81	1169
2	14,44	1345
3	16,86	1435
4	16,87	1439
5	16,97	1597
6	21,20	1600
7	21,22	1601
8	21,22	1601
9	21,23	1601
10	21,23	1601
11	21,23	1602
12	21,24	1602
13	21,24	1602
14	21,25	1602
15	21,63	1617
16	22,81	1665
17	22,97	1672
18	23,05	1675
19	23,91	1710
20	24,74	1745
21	25,14	1761
22	26,09	1801
23	26,77	1831
24	26,99	1841
25	27,81	1877
26	27,90	1881
27	27,99	1885
28	28,71	1917
29	29,77	1966
30	30,51	2000
31	31,48	2045
32	31,70	2055
33	31,96	2068
34	32,35	2086
35	35,30	2233
36	35,51	2243
37	35,72	2254
38	35,97	2267
39	36,74	2307
40	37,48	2347

41	38,05	2377
42	39,09	2434
43	39,35	2449
44	39,48	2456
45	39,64	2465
46	39,90	2479
47	40,51	2514
48	40,69	2524
49	41,03	2543
50	41,31	2559
51	41,75	2584
52	42,02	2599
53	42,22	2610
54	42,74	2636
55	42,91	2645
56	43,08	2653
57	43,33	2666
58	43,80	2690
59	43,97	2699
60	44,78	2734
61	45,03	2745
62	45,44	2763
63	46,05	2790
64	46,22	2797
65	47,13	2830
66	47,61	2847
67	47,94	2859
68	49,12	2901
69	50,33	2936
70	50,54	2942
71	51,15	2960
72	52,89	3009
73	53,80	3030
74	55,16	3061
75	57,48	
76	58,60	
77	59,05	

TABELA 28 - Índices de Kovats dos picos do voluntário B1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	10,70	1205
2	10,71	1205
3	10,72	1206
4	10,72	1206
5	10,73	1206
6	10,73	1206
7	10,73	1206
8	18,26	1487
9	21,20	1600
10	21,21	1601
11	21,22	1601
12	21,23	1601
13	29,79	1967
14	32,68	2101
15	35,99	2268
16	38,05	2378
17	38,46	2400
18	39,93	2481
19	40,26	2499
20	41,03	2543
21	41,74	2584
22	42,02	2600
23	42,22	2610
24	43,82	2691
25	43,98	2699
26	44,71	2731
27	46,26	2799
28	47,14	2830
29	49,14	2902
30	50,35	2937
31	55,15	3061
32	57,54	

TABELA 28 - Índices de Kovats dos picos do voluntário C1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,67	1163
2	9,69	1164
3	9,72	1165
4	9,75	1166
5	9,76	1167
6	9,85	1170
7	9,94	1174
8	10,24	1187
9	10,25	1187
10	10,28	1188
11	10,29	1189
12	10,35	1191
13	10,38	1192
14	10,73	1206
15	11,04	1218
16	11,06	1219
17	11,07	1219
18	11,14	1222
19	11,16	1222
20	11,18	1223
21	11,19	1224
22	11,70	1243
23	12,49	1273
24	12,59	1276
25	12,83	1285
26	14,41	1344
27	14,43	1344
28	14,52	1348
29	14,65	1353
30	15,94	1400
31	15,94	1400
32	27,87	1880
33	31,93	2066
34	35,98	2268
35	38,02	2376
36	39,09	2434
37	39,13	2436
38	39,37	2450

39	39,41	2452
40	39,92	2481
41	40,20	2496
42	40,53	2515
43	41,00	2541
44	41,71	2581
45	42,18	2608
46	47,10	2829
47	49,12	2901
48	51,51	2971
49	51,91	2982
50	54,18	3039
51	55,06	3059
52	57,49	
53	59,10	

TABELA 29 - Índices de Kovats dos picos do voluntário D1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,74	1166
2	9,75	1166
3	9,76	1167
4	14,41	1344
5	35,96	2267
6	35,99	2268
7	36,32	2285
8	36,35	2287
9	36,36	2287
10	36,38	2288
11	37,74	2361
12	38,05	2378
13	39,94	2482
14	41,03	2543
15	41,74	2583
16	42,22	2610
17	43,84	2692
18	43,97	2699
19	47,14	2830
20	49,14	2902
21	57,53	

TABELA 30 - Índices de Kovats dos picos do voluntário E1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,75	1166
2	14,41	1344
3	29,79	1966
4	29,80	1967
5	29,82	1968
6	35,93	2265
7	35,99	2268
8	36,00	2269
9	36,02	2270
10	36,02	2270
11	37,86	2367
12	38,05	2377
13	38,05	2378
14	38,06	2378
15	38,09	2379
16	38,09	2380
17	39,51	2458
18	39,93	2481
19	41,03	2543
20	41,74	2583
21	42,22	2610
22	43,84	2692
23	43,97	2699
24	46,26	2799
25	47,14	2830
26	49,14	2902
27	57,53	

Tabela 32 - Índices de Kovats dos picos do voluntário F1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	25,96	1796

2	29,58	1957
3	29,58	1957
4	29,59	1957
5	29,79	1966
6	32,90	2112
7	35,52	2244
8	35,96	2267
9	36,33	2286
10	38,05	2377
11	38,05	2378
12	38,06	2378
13	38,09	2380
14	38,10	2380
15	38,10	2380
16	38,11	2380
17	39,94	2482
18	41,03	2543
19	41,46	2567
20	41,74	2583
21	42,22	2609
22	43,97	2699
23	44,51	2723
24	47,14	2830
25	49,17	2903
26	56,77	3099
27	57,55	

TABELA 33 - Tabela 31 - Índices de Kovats dos picos do voluntário G1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,75	1167
2	10,69	1205
3	15,95	1400
4	15,96	1401
5	18,63	1501
6	21,20	1600
7	31,96	2067
8	31,96	2068

9	31,98	2068
10	31,99	2069
11	31,99	2069
12	32,00	2069
13	38,05	2377
14	38,05	2378
15	38,06	2378
16	38,06	2378
17	38,09	2379
18	38,09	2380
19	38,10	2380
20	38,10	2380
21	38,10	2380
22	39,92	2481
23	40,56	2516
24	41,03	2542
25	41,74	2583
26	42,22	2609
27	43,84	2692
28	43,98	2699
29	46,28	2799
30	47,22	2833
31	49,14	2902
32	51,59	2973
33	52,00	2985
34	55,14	3061
35	56,85	
36	57,52	

Tabela 34 - Índices de Kovats dos picos do voluntário H1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,76	1167
2	31,64	2052
3	31,69	2055
4	31,69	2055
5	31,70	2055
6	31,70	2055
7	31,71	2056

8	31,72	2056
9	31,73	2056
10	31,73	2057
11	31,74	2057
12	31,74	2057
13	31,74	2057
14	31,97	2068
15	32,01	2070
16	32,14	2076
17	32,25	2081
18	32,37	2087
19	32,64	2100
20	33,21	2128
21	33,28	2131
22	33,50	2142
23	35,05	2220
24	35,82	2260
25	36,28	2283
26	38,05	2377
27	39,16	2439
28	39,93	2481
29	40,56	2516
30	41,03	2543
31	41,74	2583
32	42,22	2609
33	43,84	2692
34	43,98	2699
35	47,21	2833
36	49,14	2902
37	51,59	2973
38	52,00	2985
39	55,14	3061
40	57,51	

Tabela 35 - Índices de Kovats dos picos do voluntário I1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,75	1166
2	15,95	1401

3	15,96	1401
4	15,98	1402
5	18,63	1501
6	21,21	1600
7	21,21	1601
8	28,68	1916
9	31,95	2067
10	31,96	2067
11	31,96	2068
12	31,97	2068
13	31,97	2068
14	31,98	2068
15	31,98	2069
16	31,99	2069
17	31,99	2069
18	35,99	2268
19	38,04	2377
20	39,93	2481
21	40,56	2516
22	41,02	2543
23	41,74	2583
24	42,22	2609
25	43,84	2692
26	43,98	2699
27	47,20	2832
28	49,14	2902
29	51,59	2973
30	51,99	2984
31	56,80	
32	57,51	

Tabela 36 - Índices de Kovats dos picos do voluntário J1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	38,04	2377
2	38,05	2377
3	38,09	2380
4	38,10	2380

5	38,10	2380
6	39,93	2481
7	41,02	2543
8	41,73	2583
9	42,21	2609
10	43,84	2692
11	43,96	2699
12	47,13	2830
13	49,15	2902
14	56,80	3099
15	56,86	
16	57,53	

Tabela 32 - Índices de Kovats dos picos do voluntário K1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,63	1161
2	9,65	1162
3	9,68	1163
4	10,23	1186
5	10,59	1201
6	10,59	1201
7	10,60	1201
8	10,61	1202
9	10,61	1202
10	10,63	1202
11	10,64	1203
12	10,65	1203
13	10,66	1204
14	10,68	1204
15	10,68	1205
16	10,69	1205
17	10,69	1205
18	10,70	1205
19	10,70	1205
20	10,71	1205
21	10,71	1206
22	10,71	1206

23	10,72	1206
24	10,72	1206
25	10,73	1206
26	10,73	1206
27	10,74	1207
28	10,74	1207
29	10,75	1207
30	10,75	1207
31	10,76	1207
32	10,76	1208
33	10,77	1208
34	10,78	1208
35	10,79	1208
36	10,79	1209
37	10,80	1209
38	10,81	1209
39	10,81	1209
40	10,82	1210
41	10,85	1211
42	10,85	1211
43	10,86	1211
44	10,87	1212
45	15,65	1390
46	15,96	1401
47	18,63	1501
48	21,21	1601
49	21,73	1621
50	23,69	1701
51	23,76	1704
52	24,44	1732
53	24,58	1738
54	25,48	1776
55	26,08	1801
56	26,29	1810
57	26,79	1832
58	27,89	1881
59	28,69	1916
60	29,40	1948
61	29,80	1967
62	30,23	1987
63	30,54	2001

64	31,00	2022
65	31,69	2055
66	31,96	2067
67	32,05	2072
68	32,54	2095
69	33,20	2127
70	33,60	2147
71	33,80	2157
72	34,08	2171
73	34,43	2188
74	34,65	2199
75	35,31	2233
76	35,54	2245
77	35,68	2252
78	35,898	2264
79	35,978	2268
80	36,125	2275
81	36,592	2299
82	36,657	2303
83	37,343	2340
84	37,517	2349
85	37,664	2357
86	37,877	2368
87	38,043	2377
88	38,219	2387
89	38,458	2399
90	38,794	2418
91	38,922	2425
92	39,289	2445
93	39,553	2460
94	39,629	2464
95	39,924	2481
96	40,07	2489
97	40,255	2499
98	40,488	2512
99	40,756	2528
100	41,023	2543
101	41,557	2573
102	41,736	2583
103	42,021	2599
104	42,216	2609

105	42,729	2636
106	42,993	2649
107	43,114	2655
108	43,593	2680
109	43,828	2692
110	43,983	2700
111	44,372	2717
112	44,571	2725
113	45,016	2745
114	45,118	2749
115	46,297	2800
116	47,134	2830
117	47,316	2837
118	47,643	2848
119	49,119	2901
120	49,53	2913
121	50,715	2948
122	51,363	2966
123	52,54	3000
124	52,861	3008
125	56,84	
126	57,505	
127	59,176	

Tabela 33 - Índices de Kovats dos picos do voluntário L1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	8,78	1126
2	8,80	1127
3	9,22	1144
4	9,75	1166
5	9,75	1166
6	9,77	1167
7	9,78	1167
8	14,40	1344
9	14,41	1344
10	15,62	1389
11	15,94	1400
12	15,95	1400

13	15,95	1401
14	15,96	1401
15	15,96	1401
16	16,09	1406
17	18,62	1500
18	18,63	1501
19	18,65	1502
20	18,65	1502
21	19,45	1533
22	21,20	1600
23	21,20	1600
24	21,21	1600
25	21,22	1601
26	21,23	1601
27	21,23	1601
28	21,24	1602
29	21,26	1602
30	21,99	1632
31	22,00	1632
32	22,01	1633
33	22,25	1642
34	24,91	1752
35	24,93	1752
36	24,94	1753
37	24,96	1754
38	25,95	1796
39	26,07	1800
40	26,70	1828
41	27,87	1880
42	27,89	1880
43	28,32	1899
44	28,34	1900
45	28,35	1901
46	28,37	1901
47	28,37	1902
48	28,37	1902
49	28,38	1902
50	28,39	1903
51	29,80	1967
52	30,54	2001
53	31,34	2038

54	31,69	2055
55	31,98	2068
56	32,41	2089
57	32,54	2095
58	32,65	2100
59	33,19	2127
60	33,81	2158
61	34,65	2199
62	35,47	2241
63	35,53	2245
64	35,69	2253
65	35,98	2268
66	36,17	2277
67	36,35	2287
68	36,60	2300
69	37,88	2368
70	38,05	2377
71	38,47	2400
72	39,69	2467
73	39,91	2480
74	40,25	2499
75	40,49	2512
76	40,71	2525
77	41,02	2543
78	41,736	2583
79	42,022	2599
80	42,217	2610
81	43,337	2667
82	43,82	2691
83	43,965	2699
84	44,415	2718
85	44,695	2731
86	46,045	2789
87	46,251	2798
88	47,134	2830
89	48,225	2869
90	49,114	2901
91	49,511	2913
92	49,822	2922
93	50,353	2937
94	52,389	2996

95	52,867	3008
96	56,763	3099
97	57,484	
98	59,116	

Tabela 39 - Índices de Kovats dos picos do voluntário M1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,43	1153
2	9,44	1154
3	9,47	1155
4	9,48	1155
5	9,49	1156
6	9,50	1156
7	9,52	1157
8	9,53	1157
9	9,56	1158
10	9,57	1159
11	9,60	1160
12	9,60	1160
13	9,63	1162
14	9,66	1163
15	9,73	1166
16	9,74	1166
17	9,76	1167
18	9,76	1167
19	9,77	1167
20	9,79	1168
21	10,23	1186
22	10,38	1192
23	10,39	1193
24	10,39	1193
25	10,43	1195
26	10,51	1198
27	10,51	1198
28	10,53	1199
29	10,54	1199
30	10,59	1201
31	10,61	1202
32	10,62	1202

33	10,63	1202
34	10,64	1203
35	10,65	1203
36	10,66	1204
37	10,68	1204
38	10,69	1205
39	10,69	1205
40	10,70	1205
41	10,71	1206
42	10,71	1206
43	10,72	1206
44	10,73	1206
45	10,73	1206
46	10,74	1207
47	10,74	1207
48	10,75	1207
49	10,76	1207
50	10,76	1208
51	10,77	1208
52	10,77	1208
53	10,78	1208
54	10,78	1208
55	10,79	1208
56	10,79	1209
57	10,81	1209
58	10,88	1212
59	10,90	1213
60	10,93	1214
61	10,93	1214
62	10,95	1214
63	10,98	1216
64	15,96	1401
65	18,63	1501
66	21,21	1600
67	26,07	1801
68	27,89	1881
69	28,35	1901
70	28,69	1916
71	29,58	1957
72	29,79	1966
73	29,80	1967

74	29,81	1967
75	29,82	1968
76	29,82	1968
77	29,83	1968
78	29,835	1969
79	30,326	1991
80	30,336	1991
81	30,54	2001
82	31,687	2055
83	31,972	2068
84	32,418	2089
85	32,533	2094
86	32,641	2099
87	32,899	2112
88	33,196	2127
89	34,65	2199
90	35,298	2233
91	35,466	2241
92	35,535	2245
93	35,691	2253
94	35,977	2268
95	36,11	2275
96	36,35	2287
97	36,592	2299
98	37,037	2323
99	37,275	2336
100	37,88	2368
101	38,044	2377
102	38,46	2399
103	38,799	2418
104	39,626	2464
105	39,922	2481
106	40,236	2498
107	40,376	2506
108	40,486	2512
109	40,494	2513
110	41,02	2543
111	41,466	2568
112	41,553	2573
113	41,735	2583
114	42,02	2599

115	42,215	2609
116	43,152	2657
117	43,325	2666
118	43,623	2681
119	43,824	2692
120	43,965	2699
121	44,537	2724
122	44,708	2731
123	45,444	2763
124	46,062	2790
125	46,253	2798
126	47,131	5768
127	49,119	2901
128	49,506	2912
129	50,352	2937
130	52,868	3008
131	56,827	3100
132	57,487	
133	59,103	

Tabela 39 - Índices de Kovats dos picos do voluntário N1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	14,41	1344
2	14,42	1344
3	15,96	1401
4	15,96	1401
5	18,63	1501
6	21,21	1601
7	23,03	1674
8	23,70	1701
9	26,07	1801
10	26,71	1829
11	27,89	1881
12	28,35	1901
13	28,70	1916
14	29,79	1967
15	30,54	2001
16	30,99	2022

17	31,69	2055
18	31,97	2068
19	32,53	2094
20	32,64	2099
21	33,20	2127
22	34,65	2199
23	35,30	2233
24	35,47	2241
25	35,55	2246
26	35,70	2253
27	35,98	2268
28	36,11	2275
29	36,35	2287
30	36,59	2299
31	37,06	2324
32	37,60	2353
33	37,88	2368
34	38,04	2377
35	38,46	2399
36	38,86	2422
37	39,56	2460
38	39,92	2481
39	40,25	2499
40	40,38	2506
41	40,49	2512
42	40,76	2528
43	40,95	2538
44	41,02	2543
45	41,73	2583
46	42,02	2599
47	42,21	2609
48	43,83	2692
49	43,97	2699
50	46,26	2799
51	47,13	2830
52	47,32	2837
53	49,13	2901
54	52,87	3008
55	55,13	3061
56	56,92	
57	56,98	

58	57,49	
59	59,55	

Tabela 34 - Índices de Kovats dos picos do voluntário O1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,41	1152
2	9,65	1162
3	9,87	1171
4	9,93	1174
5	9,95	1174
6	9,96	1175
7	9,97	1176
8	10,01	1177
9	10,03	1178
10	10,05	1179
11	10,07	1180
12	10,45	1195
13	10,61	1202
14	10,61	1202
15	11,15	1222
16	11,43	1232
17	11,78	1246
18	11,98	1254
19	12,14	1260
20	12,28	1265
21	12,48	1272
22	12,51	1273
23	12,52	1274
24	12,61	1277
25	12,87	1287
26	12,87	1287
27	13,29	1303
28	13,83	1323
29	13,85	1323
30	13,88	1324
31	14,75	1356
32	14,91	1362

33	15,41	1381
34	15,42	1381
35	15,46	1383
36	15,47	1383
37	15,95	1400
38	15,95	1401
39	15,96	1401
40	15,97	1401
41	15,97	1401
42	15,98	1402
43	15,99	1402
44	16,10	1406
45	16,78	1432
46	17,61	1463
47	17,91	1474
48	18,13	1482
49	18,59	1499
50	18,60	1500
51	18,61	1500
52	18,62	1500
53	18,62	1501
54	18,63	1501
55	18,64	1501
56	18,64	1501
57	18,64	1501
58	18,65	1502
59	18,67	1502
60	18,71	1504
61	19,10	1519
62	20,09	1557
63	20,48	1572
64	20,51	1574
65	21,12	1597
66	21,18	1599
67	21,19	1600
68	21,20	1600
69	21,21	1600
70	21,21	1601
71	21,22	1601
72	21,22	1601
73	21,23	1601

74	21,23	1601
75	25,97	1796
76	27,89	1881
77	28,35	1901
78	28,69	1916
79	29,579	1957
80	29,792	1967
81	29,801	1967
82	30,538	2001
83	30,989	2022
84	31,694	2055
85	31,971	2068
86	32,637	2099
87	32,903	2112
88	33,191	2127
89	34,651	2199
90	35,984	2268
91	36,347	2287
92	36,59	2299
93	37,878	2368
94	38,042	2377
95	38,454	2399
96	38,801	2418
97	39,929	2481
98	40,238	2498
99	40,373	2506
100	40,484	2512
101	40,953	2539
102	41,018	2542
103	41,731	2583
104	42,015	2599
105	42,209	2609
106	43,831	2692
107	43,968	2699
108	46,261	2799
109	47,13	2830
110	49,142	2902
111	52,893	3009
112	54,83	3054
113	55,131	3061
114	56,851	

115	57,5	
116	59,153	

Tabela 35 - Índices de Kovats dos picos do voluntário P1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,09	1139
2	9,23	1145
3	9,47	1155
4	9,48	1155
5	10,27	1188
6	10,28	1188
7	10,30	1189
8	10,30	1189
9	10,55	1200
10	10,89	1212
11	10,93	1214
12	10,95	1215
13	10,98	1216
14	11,00	1216
15	11,04	1218
16	11,08	1219
17	11,08	1220
18	11,13	1221
19	11,15	1222
20	11,72	1244
21	11,96	1253
22	12,04	1256
23	12,07	1257
24	12,07	1257
25	12,10	1258
26	12,12	1259
27	12,15	1260
28	12,17	1261
29	12,19	1261
30	12,20	1262
31	12,22	1263
32	12,25	1263
33	12,27	1264

34	12,36	1268
35	12,37	1268
36	12,38	1268
37	12,40	1269
38	12,46	1271
39	12,46	1272
40	12,49	1273
41	12,51	1273
42	12,53	1274
43	12,55	1275
44	12,79	1284
45	12,79	1284
46	12,96	1290
47	13,11	1296
48	13,13	1297
49	13,44	1308
50	13,48	1309
51	13,49	1310
52	13,53	1311
53	13,54	1312
54	13,55	1312
55	13,56	1313
56	13,59	1314
57	13,59	1314
58	13,91	1325
59	13,92	1326
60	13,94	1326
61	14,56	1349
62	14,57	1350
63	14,59	1351
64	14,62	1352
65	14,63	1352
66	14,64	1352
67	14,67	1353
68	14,67	1354
69	14,70	1355
70	14,73	1356
71	15,43	1381
72	15,46	1382
73	15,46	1383
74	15,53	1385

75	15,79	1395
76	15,95	1401
77	15,96	1401
78	15,964	1401
79	16,183	1409
80	16,192	1410
81	16,201	1410
82	16,21	1410
83	16,228	1411
84	16,251	1412
85	16,26	1412
86	16,283	1413
87	16,297	1414
88	16,31	1414
89	16,333	1415
90	16,342	1415
91	16,36	1416
92	16,365	1416
93	16,392	1417
94	16,806	1433
95	16,829	1433
96	16,838	1434
97	16,852	1434
98	16,993	1440
99	17,011	1440
100	17,03	1441
101	17,072	1443
102	17,389	1454
103	17,484	1458
104	17,866	1472
105	18,085	1480
106	18,117	1482
107	18,126	1482
108	18,135	1482
109	18,144	1483
110	18,162	1483
111	18,44	1494
112	18,449	1494
113	18,471	1495
114	18,499	1496
115	18,517	1497

116	18,613	1500
117	18,621	1500
118	18,626	1501
119	18,636	1501
120	18,64	1501
121	21,208	1600
122	27,888	1880
123	27,9	1881
124	28,684	1916
125	29,791	1967
126	30,538	2001
127	31,338	2038
128	31,698	2055
129	31,957	2067
130	32,67	2101
131	33,19	2127
132	34,072	2171
133	34,082	2171
134	35,296	2233
135	35,528	2244
136	35,689	2253
137	35,987	2268
138	36,238	2281
139	36,346	2287
140	36,585	2299
141	37,873	2368
142	38,04	2377
143	38,459	2399
144	39,623	2464
145	39,929	2481
146	40,235	2498
147	40,489	2512
148	41,017	2542
149	41,544	2572
150	41,729	2583
151	42,015	2599
152	42,209	2609
153	43,834	2692
154	43,968	2699
155	46,065	2790
156	46,263	2799

157	47,128	2830
158	49,144	2902
159	53,024	3012
160	53,107	3014
161	56,773	3099
162	57,518	
163	59,161	

Tabela 42 - Índices de Kovats dos picos do voluntário Q1, algodão - FID

Número do pico	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats
1	9,44	1154
2	9,74	1166
3	9,74	1166
4	9,75	1166
5	9,75	1166
6	9,76	1167
7	9,77	1167
8	9,77	1167
9	9,81	1169
10	9,94	1174
11	9,98	1176
12	10,02	1178
13	10,16	1183
14	10,42	1194
15	10,43	1194
16	10,62	1202
17	11,51	1236
18	11,54	1237
19	11,66	1241
20	12,38	1269
21	12,39	1269
22	12,40	1269
23	12,41	1270
24	12,44	1271
25	12,45	1271
26	12,54	1275
27	12,64	1278
28	12,65	1278

29	12,67	1279
30	12,68	1280
31	12,69	1280
32	13,26	1301
33	13,26	1302
34	13,95	1327
35	13,97	1328
36	14,00	1329
37	14,21	1337
38	14,23	1337
39	14,24	1338
40	14,25	1338
41	14,27	1339
42	14,29	1340
43	14,31	1340
44	14,32	1341
45	14,34	1341
46	14,37	1342
47	14,39	1343
48	14,39	1343
49	14,40	1343
50	14,41	1344
51	14,41	1344
52	14,42	1344
53	14,42	1344
54	14,42	1344
55	14,43	1345
56	14,44	1345
57	15,96	1401
58	18,62	1501
59	21,21	1600
60	23,02	1673
61	23,69	1700
62	23,76	1703
63	25,48	1776
64	26,07	1801
65	26,28	1810
66	26,71	1829
67	26,86	1835
68	27,32	1856
69	27,89	1881

70	28,35	1901
71	28,69	1916
72	29,39	1948
73	29,54	1955
74	29,79	1966
75	29,99	1976
76	30,24	1987
77	30,54	2001
78	30,993	2022
79	31,234	2033
80	31,331	2038
81	31,426	2042
82	31,687	2055
83	31,958	2067
84	32,356	2086
85	32,423	2089
86	32,528	2094
87	32,641	2099
88	33,194	2127
89	33,654	2150
90	33,729	2153
91	33,805	2157
92	34,317	2183
93	34,496	2192
94	34,655	2199
95	34,791	2206
96	35,017	2218
97	35,165	2226
98	35,294	2232
99	35,458	2241
100	35,562	2246
101	35,698	2253
102	35,803	2259
103	35,982	2268
104	36,111	2275
105	36,349	2287
106	36,459	2293
107	36,593	2299
108	36,816	2311
109	37,054	2324
110	37,31	2338

111	37,6	2353
112	37,679	2358
113	37,876	2368
114	38,038	2377
115	38,218	2386
116	38,29	2390
117	38,461	2399
118	38,551	2404
119	38,794	2418
120	38,89	2423
121	39,026	2431
122	39,229	2442
123	39,293	2446
124	39,555	2460
125	39,922	2481
126	40,248	2499
127	40,373	2506
128	40,481	2512
129	40,636	2521
130	40,756	2528
131	40,823	2531
132	40,944	2538
133	41,017	2542
134	41,42	2565
135	41,547	2573
136	41,73	2583
137	42,019	2599
138	42,209	2609
139	42,375	2618
140	42,728	2636
141	42,876	2643
142	43,138	2657
143	43,346	2667
144	43,62	2681
145	43,827	2692
146	43,976	2699
147	44,251	2711
148	44,372	2717
149	44,566	2725
150	45,006	2744
151	45,437	2763

152	45,579	2769
153	46,074	2790
154	46,264	2799
155	47,128	2830
156	47,305	2836
157	48,062	2863
158	49,123	2901
159	49,517	2913
160	52,875	3008
161	54,822	3053
162	55,125	3060
163	56,733	3098
164	57,502	
165	59,142	

Anexo G

Tabela 43 – Áreas relativas dos 469 picos selecionados – Algodão

	A1	B1	C1	D1	E1	F1	G1	H1	I1	J1	K1	L1	M1	N1	O1	P1	Q1
Tempo de retenção (min)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)	Área (%)
8,776	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8,799	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9,094	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
9,232	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
9,442	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,01
9,443	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
9,466	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
9,475	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,06	0,00
9,493	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,00
9,498	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
9,520	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
9,525	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
9,557	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
9,570	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
9,597	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00

9,602	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
9,634	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00
9,662	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
9,738	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
9,743	0,00	0,00	0,08	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
9,747	0,00	0,00	0,05	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
9,752	0,00	0,00	0,03	0,05	0,12	0,00	0,03	0,05	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
9,756	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,00	0,00	0,00	0,02
9,766	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
9,770	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
9,806	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,02
9,938	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,02
9,946	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
9,964	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
9,975	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,01
10,022	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01
10,032	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
10,050	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00

10,161	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02
10,272	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
10,277	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
10,295	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00
10,300	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00
10,385	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,421	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01
10,429	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,05	0,00	0,01
10,508	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,05	0,00
10,512	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,530	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,544	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,585	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
10,591	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10,595	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10,605	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
10,610	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00
10,628	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00

10,623	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01
10,641	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,650	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
10,659	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
10,677	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00
10,682	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10,687	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
10,691	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
10,695	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00
10,700	0,00	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
10,705	0,00	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
10,710	0,00	0,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10,714	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
10,718	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10,723	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
10,728	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,732	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,737	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00

10,741	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10,745	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,750	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,755	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,764	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,768	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,782	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,787	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,792	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
10,796	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00
10,810	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00
10,814	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10,819	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10,846	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10,850	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10,860	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,06	0,00
10,873	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
10,903	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,04	0,00

10,926	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
10,931	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03	0,00
10,945	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00
10,976	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
11,000	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
11,037	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
11,077	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
11,082	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
11,132	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00
11,150	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11,176	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11,508	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03
11,544	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
11,658	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,04	0,02
11,960	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00
12,037	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
12,069	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
12,074	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00

12,097	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
12,124	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
12,147	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,03	0,00
12,169	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
12,192	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
12,197	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
12,224	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
12,247	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
12,270	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00
12,356	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
12,366	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
12,382	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01
12,391	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01
12,404	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01
12,409	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01
12,436	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,05	0,01
12,450	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,04	0,01
12,541	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,01

12,637	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,01
12,645	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,01
12,668	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
12,678	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,01
12,691	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,02
13,107	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
13,134	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
13,256	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
13,264	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,02
13,435	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
13,475	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
13,485	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
13,530	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
13,535	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
13,553	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
13,562	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
13,585	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
13,594	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00

13,831	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
13,854	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
13,877	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00
13,917	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
13,952	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02
13,974	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
13,997	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
14,407	0,07	0,00	0,00	0,74	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
14,416	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
14,211	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
14,229	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
14,238	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
14,247	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
14,270	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
14,293	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
14,311	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
14,320	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
14,338	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01

14,365	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
14,388	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11
14,393	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
14,397	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
14,406	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
14,410	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
14,415	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
14,419	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
14,423	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
14,428	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
14,443	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
14,558	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
14,567	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
14,590	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
14,617	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
14,627	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
14,640	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
14,667	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00

14,672	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
14,699	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
14,727	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,00
14,905	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
15,406	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
15,427	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,00
15,455	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,04	0,00
15,460	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,05	0,00
15,532	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
15,624	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15,791	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
15,938	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,05	0,00	0,63	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
15,947	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,10	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00
15,955	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04	0,06	0,29
15,957	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,09	0,11	0,04	0,00
15,969	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,06	0,03	0,02	0,00
15,973	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
15,984	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00

15,993	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
16,102	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,06	0,04	0,00
16,192	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
16,201	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
16,210	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
16,228	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
16,251	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
16,260	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
16,283	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
16,297	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
16,310	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
16,333	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
16,342	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
16,360	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
16,365	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
16,392	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
16,806	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,05	0,00
16,829	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00

16,838	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
16,852	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
16,993	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
17,011	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
17,030	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
17,072	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
17,389	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
17,484	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00
17,866	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00
18,085	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
18,117	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
18,126	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
18,135	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00
18,144	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
18,162	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
18,440	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
18,449	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
18,471	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00

18,499	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
18,517	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02
18,613	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,06
18,609	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
18,624	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,06	0,05	0,30
18,623	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05
18,628	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,04	0,00	0,42	0,11	0,11	0,19	0,07	0,00	0,00
18,637	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02
18,641	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,02
18,644	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
18,650	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
18,669	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
18,705	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
19,101	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00
19,453	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20,091	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00
20,484	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
20,512	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00

21,121	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
21,180	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
21,194	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
21,203	0,02	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,07	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00
21,208	0,08	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,10	0,21	0,00	0,03	0,02	0,33
21,212	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,40	0,02	0,00	0,37	0,03	0,00	0,00
21,217	0,03	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
21,221	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00
21,226	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
21,230	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
21,233	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21,239	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21,255	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21,729	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21,629	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21,990	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
21,999	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
22,008	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

22,250	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
22,813	5,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
23,020	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,14
23,690	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,16
23,761	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
24,444	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24,578	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24,740	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
25,139	0,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24,925	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24,938	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24,955	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
25,480	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17
25,953	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00
26,072	0,58	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,03	0,06	0,25	0,00	0,00	0,36
26,279	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20
26,710	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00	0,05	0,00	0,00	0,12
26,859	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04

27,323	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
27,891	2,02	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,22	0,13	0,10	0,21
27,887	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,02	0,06	0,00	0,00	0,04	0,00
27,989	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
28,342	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
28,347	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
28,352	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,18	0,41	0,16	0,00	0,71
28,365	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
28,369	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
28,374	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
28,378	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
28,392	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
28,693	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,36	0,00	0,10	0,19	0,09	0,04	0,26
29,390	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11
29,543	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,18	0,00	0,17
29,584	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
29,589	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00
29,789	8,51	0,31	0,00	0,00	0,13	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,39	0,34	0,15	0,56	0,24	0,50	0,36

29,809	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,12	0,00	0,00
29,817	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
29,822	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
29,828	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
29,994	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,13
30,235	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,14
30,336	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
30,540	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,25	0,28	0,72	0,47	0,20	0,90
30,993	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,39	0,00	0,00	0,20	0,12	0,00	0,38
31,234	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,63
31,331	1,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00	1,00	0,14
31,426	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
31,687	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,97	0,45	0,27	0,00	0,13	0,28	0,84
31,685	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,690	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,72	0,00	0,00	0,00
31,697	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,702	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,707	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

31,720	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,725	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,730	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,735	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,738	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,742	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,958	0,00	0,00	0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,80	0,71	0,25	0,43	0,00	0,78	0,97
31,957	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,962	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,46	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,970	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37	0,00
31,974	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,978	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,983	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,988	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
31,992	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
32,011	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
32,141	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
32,252	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

32,356	0,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,22	0,15	0,00	0,00	0,00	0,14
32,423	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,17	0,15	0,12	0,00	0,00	0,14
32,528	0,00	2,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	0,00	0,22	0,26	0,39	0,19	0,36	0,08
32,641	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,73
32,897	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,12	0,00	0,00
33,194	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,20	0,24	0,29	0,47	0,30	0,14	0,74
33,283	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
33,654	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,47	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56
33,729	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41
33,805	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14
34,072	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00
34,082	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00
34,317	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42
34,496	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,47
34,655	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,17	0,16	0,21	0,11	0,00	0,68
34,791	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26
35,017	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28
35,165	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,62

35,294	0,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	2,16	0,10	0,25	0,00	0,08	0,90
35,458	5,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,45	0,22	0,14	0,00	0,00	0,28
35,562	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,15	0,48	0,34	0,00	0,29	0,73
35,698	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,02	0,00	0,00	0,14	0,00	0,18	0,27	0,00	0,07	0,78
35,803	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,48
35,982	0,95	0,00	0,23	0,08	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,44	1,14	1,80	1,59	0,96	1,02	2,31
35,991	0,00	1,10	0,00	0,33	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
35,986	0,00	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
35,996	0,00	0,00	0,00	0,00	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
36,018	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
36,022	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
36,111	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,48	0,23	0,28	0,00	0,00	0,64
36,238	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,08	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00
36,349	0,00	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,63	2,26	0,18	0,42	0,81	0,72
36,459	0,00	0,00	0,00	0,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,09	0,24
36,376	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
36,593	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,00	0,25	0,40	0,00	0,00	1,26
36,816	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42

37,054	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,15	0,00	0,00	1,25
37,310	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	1,27
37,600	2,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,98
37,679	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,47
37,876	0,00	0,00	0,00	0,43	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,17	0,32	0,22	0,33	0,16	0,95
38,038	0,00	0,00	1,87	0,00	3,70	3,90	0,67	1,44	1,61	2,61	2,82	6,35	4,42	4,08	2,38	2,45	3,05
38,052	2,31	5,56	0,00	8,27	0,58	0,70	0,11	0,00	0,00	2,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
38,055	0,00	0,00	0,00	0,00	2,16	2,83	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
38,060	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
38,087	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
38,091	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,13	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
38,097	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,02	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
38,100	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,04	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
38,104	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,04	0,00	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
38,218	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45
38,290	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29
38,461	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	0,40	0,19	0,33	0,15	0,10	0,88
38,551	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,24

38,794	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27
38,890	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,00	0,14	0,40	0,09	0,00	0,77
38,922	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
39,026	0,97	0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,71
39,229	0,52	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,30
39,293	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34
39,555	1,58	0,00	1,47	0,00	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	1,32
39,623	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,41	0,05	0,00	0,00	0,44	0,00
39,922	0,00	0,00	1,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,67	2,90	1,62	2,01	1,09	0,97	2,19
40,070	1,91	3,71	0,00	2,97	1,60	0,72	1,29	1,74	1,61	0,81	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
40,248	0,00	1,42	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,79	0,27	0,41	0,69	0,34	0,47	1,57
40,373	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,16	0,07	0,00	0,59
40,481	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,30	0,11	0,09	0,09	0,13	0,36
40,558	0,22	0,00	0,91	0,00	0,00	0,00	0,70	1,03	0,93	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
40,636	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42
40,756	0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,35	0,00	0,03	0,00	0,00	0,55
40,823	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36
40,944	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,10	0,00	0,76

41,017	0,50	3,22	0,00	4,04	2,44	3,04	0,11	0,23	0,25	1,54	0,75	2,84	2,31	2,26	0,79	1,77	1,29
41,420	1,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,87
41,547	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	0,39	1,13
41,730	3,33	9,87	1,96	13,74	11,7 9	9,16	2,65	3,27	2,90	7,49	4,08	7,40	5,58	5,37	3,40	4,43	4,47
42,019	0,14	1,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,95	0,29	0,39	0,67	0,30	0,34	1,33
42,209	1,69	9,59	2,18	19,25	17,4 1	15,4 2	2,54	4,35	3,76	9,11	3,17	11,2 6	8,39	7,51	5,21	5,71	5,48
42,375	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59
42,728	4,18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92
42,876	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51
43,138	0,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,48
43,152	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,11	0,00	0,00	0,00	0,00
43,346	0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,56	0,42	0,00	0,00	0,00	0,55
43,620	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,43
43,827	4,68	5,05	0,00	1,98	1,87	0,00	0,34	0,37	0,45	0,78	0,74	1,30	1,23	0,99	0,66	0,59	0,83
43,976	0,68	4,37	0,00	3,43	3,21	1,63	0,46	0,64	0,53	1,91	3,68	3,51	1,93	1,90	1,05	0,99	1,20
44,251	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,45	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18
44,372	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16

44,566	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,13
44,695	2,03	1,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,36	0,16	0,00	0,00	0,00	0,00
45,006	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22
45,118	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
45,437	1,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	0,09
45,579	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35
46,074	0,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,34	0,00	0,00	0,30	0,55
46,264	2,30	4,83	0,00	0,00	2,16	0,00	0,31	0,00	0,00	0,00	6,30	1,58	1,29	1,25	0,83	0,74	0,88
47,128	1,21	2,99	27,69	6,75	5,27	3,13	0,00	0,00	0,00	3,02	1,67	2,73	1,64	1,58	1,53	1,58	1,20
47,196	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	53,1 5	56,4 1	50,2 3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
47,305	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,15
47,643	1,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
47,940	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
48,062	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17
48,225	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
49,123	15,69	21,06	5,44	28,53	34,2 5	13,5 9	5,95	7,10	6,48	11,9 4	19,2 7	18,4 4	15,1 2	10,0 9	7,24	7,55	8,10
49,517	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	2,84	1,66	0,00	0,00	0,00	1,02

49,822	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
50,353	2,63	6,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,66	1,26	0,00	0,00	0,00	0,00
50,535	1,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
50,715	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
51,147	0,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
51,363	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
51,590	0,00	0,00	3,34	0,00	0,00	0,00	5,40	5,58	5,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
51,997	0,00	0,00	6,13	0,00	0,00	0,00	9,20	9,16	8,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
52,389	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
52,540	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
52,875	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,19	2,92	3,42	1,32	7,71	0,00	5,46
53,024	1,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,13
53,107	0,00	0,00	39,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,04
54,822	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,43
55,125	3,00	8,48	0,67	0,00	0,00	0,00	0,76	0,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,70	0,68	0,00	0,57
56,733	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	38,5 1	13,9 0	0,00	14,0 4	30,2 4	19,3 7	11,0 5	0,00	0,00	0,00	38,7 3	11,0 7
56,851	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,2 7	0,00	0,00	27,9 6	0,00	51,8 6	0,00	0,00

56,919	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,4 3	0,00	0,00	0,00
56,979	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	15,8 3	0,00	0,00	0,00
57,502	3,92	4,23	2,80	7,22	10,8 3	4,27	1,15	1,98	2,56	3,31	2,66	4,48	3,24	3,66	6,29	5,12	3,38
58,601	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
59,047	2,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
59,102	0,00	0,00	0,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,74	0,87	1,68	0,00	0,42	0,37	0,83
59,142	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,42	0,00	0,00	0,00

Anexo H

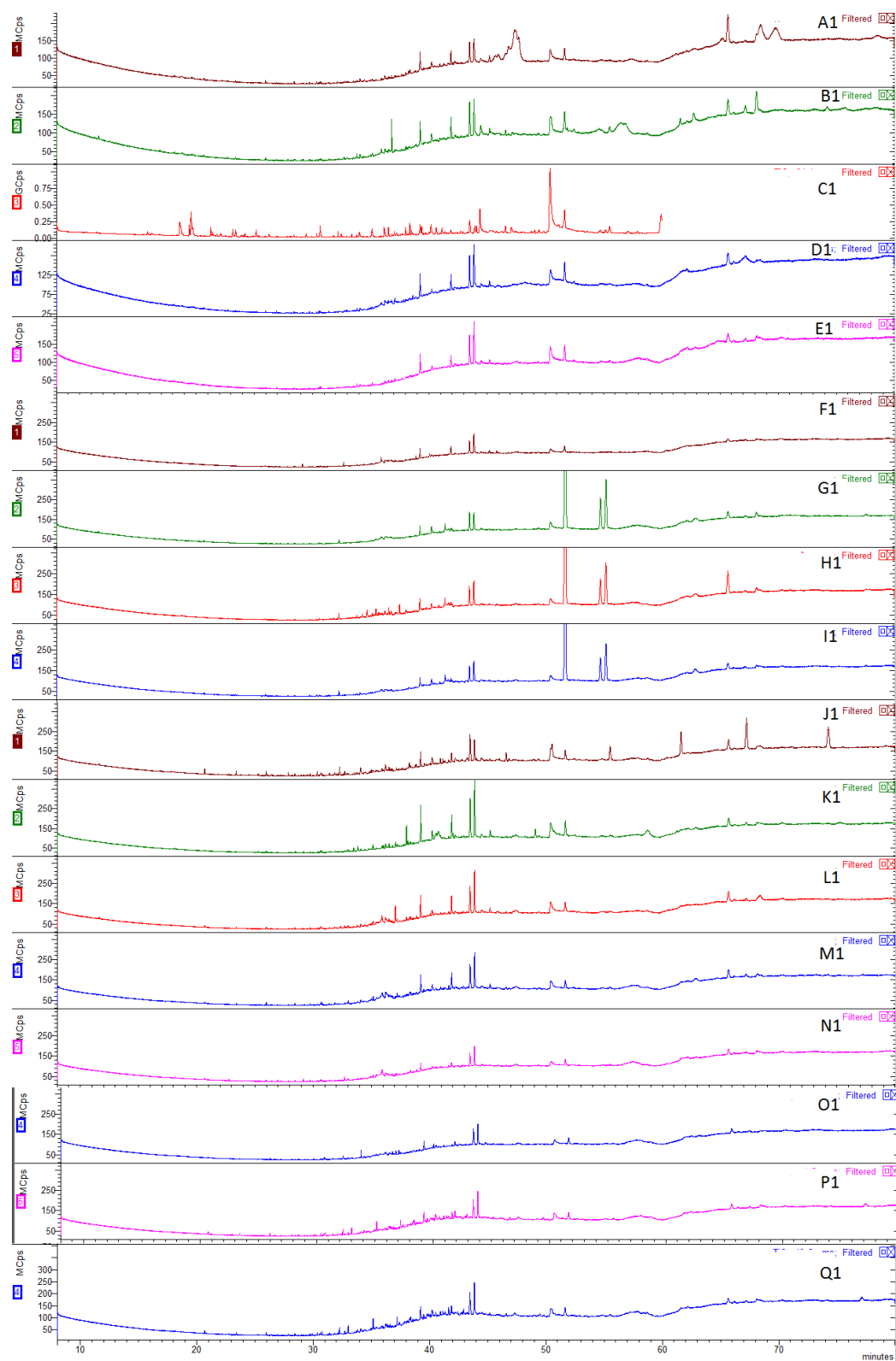


Figura 355 - Cromatogramas de massa dos 17 voluntários (A1 a Q1) para algodão – os cromatogramas estão todos à mesma escala.

Anexo I

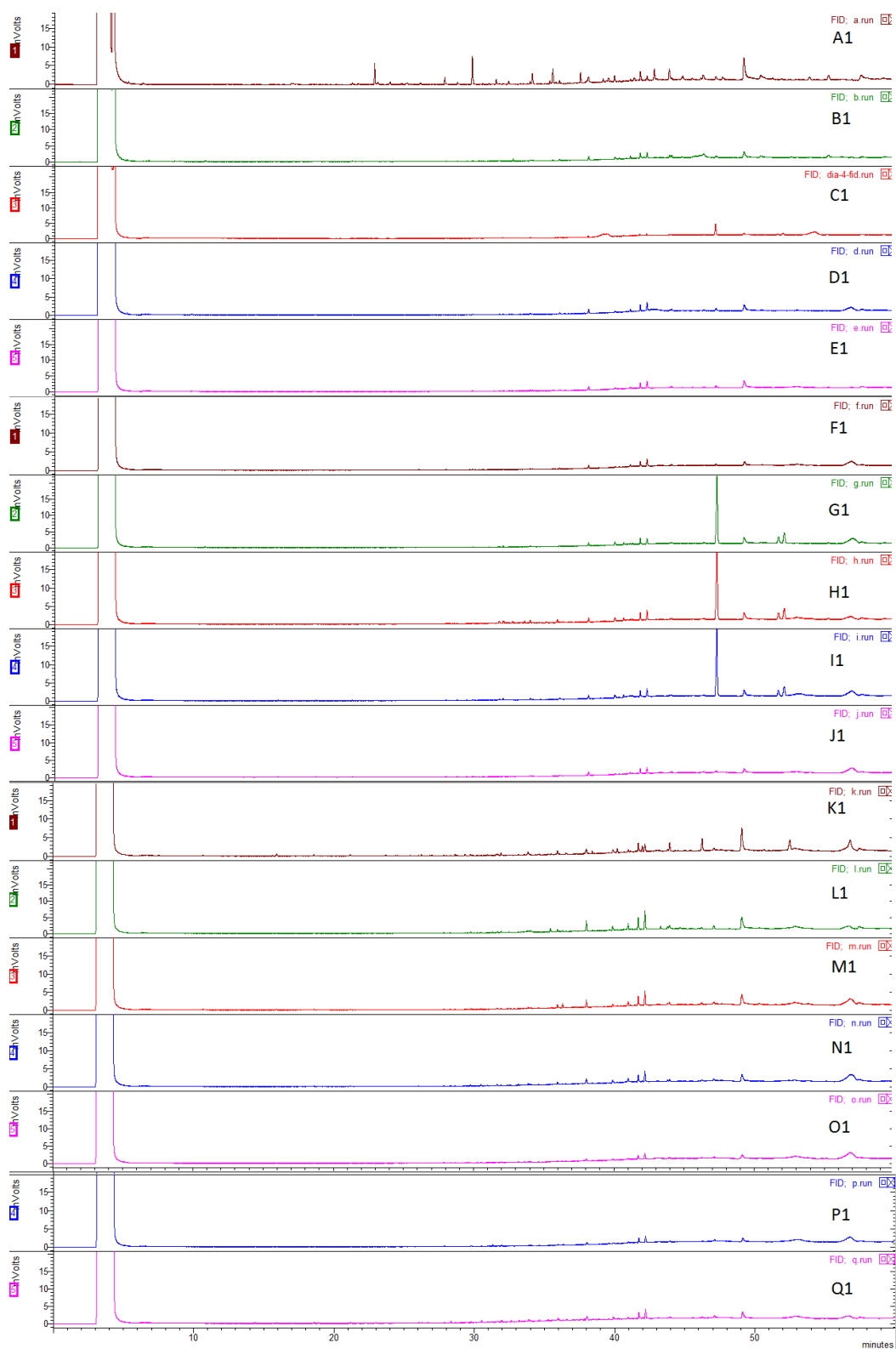


Figura 36 - Cromatogramas de FID dos 17 voluntários (A1 a Q1) para algodão – os cromatogramas estão todos à mesma escala.

Anexo J

Tabela 44 - Resultados obtidos por PCA 1 e 2 (coordenadas de distribuição dos picos) - algodão

Nº do pico	PCA 1	PCA 2
1	0,51711	0,65496
2	0,03936	0,98139
3	-1,41318	-0,45137
4	0,85671	-1,18497